



# **CIRCULATION AU MOYEN AGE DES MATERIAUX FERREUX ISSUS DES PYRENEES ARIEGEOISES ET DE LA LOMBARDIE. APPORT DU COUPLAGE DES ANALYSES EN ELEMENTS TRACES ET MULTIVARIEES.**

Stéphanie Leroy

## **► To cite this version:**

Stéphanie Leroy. CIRCULATION AU MOYEN AGE DES MATERIAUX FERREUX ISSUS DES PYRENEES ARIEGEOISES ET DE LA LOMBARDIE. APPORT DU COUPLAGE DES ANALYSES EN ELEMENTS TRACES ET MULTIVARIEES.. Matériaux. Université Technologique Belfort-Montbéliard, 2010. Français. NNT : . tel-00541179

**HAL Id: tel-00541179**

**<https://theses.hal.science/tel-00541179>**

Submitted on 3 Jan 2011

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITÉ TECHNOLOGIE BELFORT-MONTBELIARD**

**Doctorat**

**Sciences Physiques pour l'Ingénieur et Microtechniques**

**Stéphanie Leroy**

**CIRCULATION AU MOYEN AGE DES MATERIAUX FERREUX  
ISSUS DES PYRENEES ARIEGEOISES ET DE LA LOMBARDIE.  
APPORT DU COUPLAGE DES ANALYSES EN ELEMENTS  
TRACES ET MULTIVARIEES**

Thèse soutenue publiquement le 7 avril 2010

**Membres du Jury :**

M. PHILIBERT Jean  
M. DILLMANN Philippe  
M. BERTRAND Loïc  
M. FLUZIN Philippe  
M. BEZIAT Didier  
M. GUILLOT Ivan  
M. REHREN Thilo  
Mme VERNA Catherine

Professeur émérite, Université Paris 11, Président  
Chercheur CNRS, IRAMAT, Directeur de thèse  
Chercheur, Synchrotron SOLEIL, Co-directeur de thèse  
Directeur de Recherche CNRS, IRAMAT, Co-directeur de thèse  
Professeur, Université Toulouse 3, Rapporteur  
Professeur, Université Paris 12, Rapporteur  
Professeur, University College London (G.-B.), Examineur  
Professeur, Université de Paris 8, Examineur







# UNIVERSITÉ TECHNOLOGIE BELFORT-MONTBELIARD

## Doctorat

Sciences Physiques pour l'Ingénieur et Microtechniques

**Stéphanie Leroy**

**CIRCULATION AU MOYEN AGE DES MATERIAUX FERREUX  
ISSUS DES PYRENEES ARIEGEOISES ET DE LA LOMBARDIE.  
APPORT DU COUPLAGE DES ANALYSES EN ELEMENTS  
TRACES ET MULTIVARIEES**

Thèse soutenue publiquement le 7 avril 2010

**Membres du Jury :**

M. PHILIBERT Jean  
M. DILLMANN Philippe  
M. BERTRAND Loïc  
M. FLUZIN Philippe  
M. BEZIAT Didier  
M. GUILLOT Ivan  
M. REHREN Thilo  
Mme VERNA Catherine

Professeur émérite, Université Paris 11, Président  
Chercheur CNRS, IRAMAT, Directeur de thèse  
Chercheur, Synchrotron SOLEIL, Co-directeur de thèse  
Directeur de Recherche CNRS, IRAMAT, Co-directeur de thèse  
Professeur, Université Toulouse 3, Rapporteur  
Professeur, Université Paris 12, Rapporteur  
Professeur, University College London (G.-B.), Examineur  
Professeur, Université de Paris 8, Examineur





*À mes parents,  
à mes sœurs.*



# Remerciements

Ce travail de recherche est le résultat d'une riche interdisciplinarité et de l'échange avec les chimistes, physiciens, paléométallurgistes, archéologues et historiens. C'est dans ce cadre que j'ai beaucoup appris, que la réflexion s'est élaborée, que ce travail s'est nourrit, lors de discussions stimulantes et de confrontations scientifiques. Que tous ceux qui m'ont accompagnée soient ici vivement remerciés.



En tout premier lieu, j'aimerais remercier Philippe Dillmann qui a dirigé cette thèse dans la continuité de mon stage de Master 2 et a suivi avec bienveillance mon travail depuis ses débuts. Sa relecture finale méticuleuse et enrichissante de chacun des chapitres m'a sans aucun doute permis de préciser ma pensée et de donner plus de rigueur à ma plume ! En contrepartie de tout ce que j'ai pu apprendre sur la métallurgie du fer et la microanalyse grâce à lui, j'espère que les idées présentées dans ce manuscrit pourront aider à d'étonnantes découvertes à trait historique ou archéologique. Pour tout cela, sa confiance, sa disponibilité, son enthousiasme qui n'a manqué à aucun moment de la thèse, je le remercie vivement.

Un grand merci à Philippe Fluzin et Loïc Bertrand, mes co-directeurs de thèse, et par leur intermédiaire, au Laboratoire Métallurgies et Cultures (IRAMAT, Belfort) et au synchrotron SOLEIL, pour m'avoir permis de réaliser cette recherche et sans lesquels ce travail n'aurait pu aboutir.

Je remercie les rapporteurs de cette thèse Ivan Guillot et Didier Béziat pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail. Merci également aux autres membres du jury qui ont accepté de juger ma recherche Jean Philibert, Catherine Verna, Thilo Rehren.

La qualité des résultats présentés dans ce manuscrit est ici le fruit d'un travail d'équipe. J'ai pour cela pleinement profité de l'efficacité de la collaboration avec l'équipe IPANEMA du Synchrotron SOLEIL pour le traitement des données par analyse multivariée. Mes plus vifs remerciements à Serge Cohen pour sa disponibilité dont j'espère ne pas avoir trop abusé !

J'ai également eu le plaisir de collaborer avec des archéologues qui m'ont fait découvrir la métallurgie du fer sur le terrain, au travers de la fouille ou de missions de prélèvements. Je pense tout d'abord à Florian Tereygéol, avec qui j'ai découvert l'« Ariège, Terre Courage ! », pour m'avoir confié une grande partie de son matériel archéologique à partir duquel cette recherche a pu prendre corps. Merci également à Marco Tizzoni qui m'a chaleureusement accueillie en Lombardie pour mener à bien ce travail de provenance dans les

Alpes italiennes. Merci à Christophe Colliou pour ses nombreux conseils et pour m'avoir initiée à l'archéologie expérimentale. Enfin, j'associe à ces remerciements les historiens, les archéologues et les archéomètres qui ont accepté de me confier les échantillons archéologiques étudiés ici Philippe Bernardi, Monique Bourin, Olivier Codina, Marie-Pierre Coustures, Florence Guillot, Thibaut Lasnier, Cécile Mahé Le-Carlier, Nicolas Portet, Philippe Rouch, Vincent Serneels, Alan Williams.

Je voudrais remercier chaleureusement, pour leur soutien scientifique, Eddy Foy et Solenn Réguer auprès de qui j'ai apprécié de pouvoir travailler efficacement à l'anode tournante du Laboratoire Pierre Süe (CEA/CNRS) et sur la ligne DiffAbs du synchrotron SOLEIL. Je remercie également les équipes qui ont reçu les « précieux » échantillons d'armures sur leur ligne lors d'expériences synchrotron au SLS, à ANKA et à HASYLAB, notamment Rolf Simon et Karen Rickers.

Que soient également remerciés Clarisse Mariet, Bernard Gratuze et Jean-Louis Joron pour m'avoir accueillie dans leur équipe de recherche au LPS ou au Centre Ernest Babelon, ainsi que pour leurs conseils analytiques.

De tout mon cœur, un très grand merci à mes compagnons de route auprès de qui cette thèse a été teintée d'une couleur si particulière ! Une pensée spéciale pour Marie-Pierre, pour avoir été une complice de bureau si agréable. Je ne saurais oublier Amélie, Mandana, Judith, Maxime(s), Charlotte, Olfa, Guillaume, Stéphanie, Florian, Anne, Laurianne, Yvan, toujours présents quand le besoin s'en faisait ressentir.

Je ne manquerai pas de saluer toute la troupe des permanents du très convivial –ancien-laboratoire Pierre Süe, en particulier l'ensemble des membres du groupe LAPA dont Delphine Neff, qui n'a pas encore été citée.

J'adresse aussi mes remerciements à Kees Visser et Steve Arscott qui ont relu la version du manuscrit en anglais. Merci du temps qu'ils ont consacré à corriger cet anglais que je suis loin de maîtriser !

Mes remerciements vont aussi à ma famille et mes amis, qui, bien que parfois angoissants en posant la question récurrente « alors, quand est-ce que tu la soutiens cette thèse ? », m'ont permis d'atteindre l'objectif final. Un merci tout particulier à Sophie, Caro et Achim pour leur encouragement, leur réconfort maintes fois répétés et leur hospitalité chaleureuse dans la Capitale ou en Allemagne. Merci à Bernadette, qui a eu le courage de relire consciencieusement les différents chapitres de cette thèse (et quelle ne fut pas l'épreuve !) sur une thématique de recherche qui lui était alors complètement inconnue. Mille mercis à Cora pour son enthousiasme à l'égard de mon parcours de recherche, ses nombreux

conseils avisés, sa disponibilité et pour garder toujours sa porte ouverte à Paris ! Je n'oublie pas non plus Elise, Amélie, Maïa, Soufiane, Guillaume, Clément, qui ont su, à un moment particulier, et chacun à leur manière, m'encourager et me redonner confiance pendant la rédaction de ce manuscrit.

Ces remerciements ne peuvent se clore sans une pensée affective pour mes parents, pour leur soutien quotidien indéfectible, leurs encouragements pendant cette longue histoire doctorale. Merci pour votre patience et pour m'avoir permis d'effectuer mes recherches dans les meilleures conditions possibles.

Enfin, je garderai également le souvenir d'un travail de recherche lié à des parties (mémorables !) de ping-pong, de pétanque, mais aussi à des courses en trottinette ou encore à la découverte gustative des piratos, de la saucisse de Foix, sur le terrain, en missions de prélèvements ou synchrotron....





# Table des Matières

<b>Introduction</b>	<b>15</b>
---------------------	-----------

## Chapitre I PROBLÉMATIQUE ARCHÉOMÉTRIQUE

<b>I. LA CHAÎNE OPÉRATOIRE EN SIDÉRURGIE ANCIENNE</b>	<b>26</b>
I.1. LES MINÉRAIS DE FER ET LEUR PRÉPARATION	26
I.2. RÉDUCTION DES OXYDES DE FER	27
I.3. RAPPELS SUR L'ÉVOLUTION HISTORIQUE DES PROCÉDES SIDÉRURGIQUES	28
I.4. L'ÉTAPE DE RÉDUCTION DE LA FILIÈRE DIRECTE	31
I.4.1. <i>Les déchets de la filière directe</i>	31
I.4.2. <i>Les différentes sources d'apport d'élément chimique</i>	32
I.5. ORIGINE DES INCLUSIONS	34
I.5.1. <i>Comportement des éléments chimiques et formation des inclusions</i>	34
I.5.2. <i>Les types d'inclusions pour le procédé direct</i>	38
I.6. BILAN POUR LE PROCÉDE DIRECT	39
I.7. FILIATION CHIMIQUE DU MINÉRAI AUX INCLUSIONS POUR LE PROCÉDE DIRECT	40
I.7.1. <i>Conservation des rapports des composés non réduits du minerai à l'inclusion</i>	41
I.7.2. <i>Sources de variabilité des rapports des composés non réduits</i>	44
<b>II. ÉTUDES DE PROVENANCE DES MATÉRIAUX FERREUX</b>	<b>47</b>
II.1. ÉTUDES SUR LES ÉLÉMENTS MAJEURS DANS LES INCLUSIONS	48
II.1.1. <i>Études visant à déterminer une provenance</i>	48
II.1.2. <i>Études visant à faire des groupes de provenance sans déterminer une provenance</i>	55
II.2. ÉTUDES SUR LES ÉLÉMENTS TRACES POUR LA PROVENANCE	57
II.2.1. <i>Dans le métal</i>	58
II.2.2. <i>Dans les inclusions</i>	58
II.3. ÉTUDES DES ISOTOPES	65
II.4. BILAN	66
<b>III. DESCRIPTION DES DONNÉES PAR ANALYSE MULTIVARIÉE</b>	<b>67</b>
III.1. LES APPROCHES NON SUPERVISEES	67
III.2. LES APPROCHES SUPERVISEES	79
III.3. LES TRANSFORMATIONS DE DONNÉES	81
<b>IV. LES PROBLÉMATIQUES HISTORIQUES</b>	<b>81</b>
IV.1. LES MINÉRAIS AU MANGANESE	81
IV.2. L'ARIEGE : UN ESPACE DE PRODUCTION SIDÉRURGIQUE MAJEUR	82
IV.2.1. <i>Aperçu historique de la sidérurgie ancienne en Ariège</i>	83
IV.2.2. <i>Caractéristiques du minerai de fer ariégeois</i>	84
IV.2.3. <i>La circulation des produits sidérurgiques</i>	85
IV.3. LES AUTRES BASSINS SIDÉRURGIQUES AU MINÉRAI MANGANESIFÈRE	89
IV.4. L'ESPACE DE PRODUCTION LOMBARDE	91
IV.5. LES EXPORTATIONS DES ARMURES DE LOMBARDIE	92
IV.6. LE PALAIS DES PAPES D'AVIGNON	93
<b>V. BILAN ET CONFRONTATIONS</b>	<b>95</b>

## Chapitre II

### TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES, PROTOCOLES ANALYTIQUES

---

<b>I.</b>	<b>MÉTHODOLOGIE ANALYTIQUE</b>	<b>102</b>
<b>II.</b>	<b>ÉTUDE MACROSCOPIQUE DES MINÉRAIS ET DES SCORIES</b>	<b>104</b>
II.1.	PRELEVEMENTS ET PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS	104
II.2.	COMPOSITION EN ÉLÉMENTS MAJEURS	104
II.3.	COMPOSITION EN ÉLÉMENTS TRACES	105
II.4.	APPROCHE STRUCTURALE	109
<b>III.</b>	<b>ÉTUDE MICROSCOPIQUE DES OBJETS</b>	<b>109</b>
III.1.	PRELEVEMENTS ET PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS	109
III.2.	ATTAQUE METALLOGRAPHIQUE	109
III.3.	L'ANALYSE INCLUSIONNAIRE	110
III.3.1.	<i>Repérage préalable : microstructure du matériau</i>	110
III.3.2.	<i>Composition en éléments majeurs</i>	110
III.3.3.	<i>Analyse de la composition en éléments traces des inclusions par LA-ICP-MS</i>	113
III.3.4.	<i>Analyse de la composition en éléments traces des inclusions de petite taille par SR-μXRF en géométrie confocale</i>	117
III.3.5.	<i>Bilan</i>	141

## Chapitre III

### DESCRIPTION ET CARACTÉRISATION DU MATÉRIEL D'ÉTUDE

---

<b>I.</b>	<b>LES PYRÉNÉES ARIÉGEOISES</b>	<b>146</b>
I.1.	CARACTÉRISATION DES MINÉRAIS GÉOLOGIQUES	146
I.1.1.	<i>Les exploitations médiévales en Ariège</i>	146
I.1.2.	<i>Composition des minerais</i>	149
I.1.3.	<i>Nature des phases</i>	151
I.2.	LES SITES DE RÉDUCTION DIRECTE	152
I.2.1.	<i>Le site de Castel-Minier</i>	152
I.2.2.	<i>Le site de Lercoul</i>	163
I.2.3.	<i>Le site de Riverenert</i>	164
I.2.4.	<i>Le site de Savignac-les-Ormeaux</i>	166
I.3.	LES CHÂTEAUX EN ARIÈGE	168
I.3.1.	<i>Situation géographique des sites</i>	168
I.3.2.	<i>Montréal-de-Sos</i>	168
I.3.3.	<i>Mirabat</i>	169
I.4.	RÉDUCTION EXPÉRIMENTALE	170
<b>II.</b>	<b>LES ALPES ITALIENNES</b>	<b>172</b>
II.1.	SITUATION GÉOGRAPHIQUE DES SITES	172
II.2.	CARACTÉRISATION DES MINÉRAIS GÉOLOGIQUES	173
II.2.1.	<i>Composition des minerais</i>	173
II.2.2.	<i>Nature des phases</i>	177
II.3.	LES SITES DE RÉDUCTION DIRECTE	178
<b>III.</b>	<b>AUTRES ZONES DE PRODUCTION SIDÉRURGIQUE</b>	<b>181</b>
III.1.	L'ANDORRE	181
III.2.	LA MONTAGNE NOIRE	185
III.3.	LE DAUPHINÉ	185
<b>IV.</b>	<b>COMPARAISON DES COMPOSITIONS DES ÉCHANTILLONS ISSUS DES DIFFÉRENTS ESPACES SIDÉRURGIQUES</b>	<b>187</b>

## Chapitre IV

### COMPATIBILITÉ DE PROVENANCE AVEC LES ESPACES SIDÉRURGIQUES LOMBARD ET ARIÉGEAIS.

### MISE EN PLACE D'UNE MÉTHODOLOGIE BASÉE SUR L'APPROCHE MULTIVARIÉE

<b>I.</b>	<b>SÉLECTION DES ÉLÉMENTS DISCRIMINANTS</b>	<b>192</b>
I.1.	CHOIX DES ELEMENTS A RAPPORTS CONSTANTS	192
I.1.1.	<i>Réduction expérimentale</i>	192
I.1.2.	<i>Bilan et comparaison</i>	198
I.2.	TENEURS ABSOLUES : SPECIFICITE DES MINERAIS	203
I.2.1.	<i>Principe : les rapports relatifs au minerai, au charbon et à la paroi</i>	203
I.2.2.	<i>L'élément manganèse</i>	206
I.2.3.	<i>Le baryum pour la Lombardie</i>	206
<b>II.</b>	<b>TRAITEMENT DES DONNÉES BRUTES</b>	<b>207</b>
II.1.	LOGARITHMES DES RAPPORTS	207
II.2.	QUALITE DES DONNEES ANALYTIQUES	209
II.2.1.	<i>Eléments dosés et limites de détection</i>	209
II.2.2.	<i>Constance des rapports logarithmiques</i>	209
II.2.3.	<i>Variance</i>	214
II.3.	BILAN	215
<b>III.</b>	<b>DÉFINITION DE LA SIGNATURE CHIMIQUE DES ESPACES SIDÉRURGIQUES</b>	<b>216</b>
III.1.	DEFINITION DE L'ECHANTILLONNAGE : LA CHAINE OPERATOIRE ET LES SITES ARCHEOLOGIQUES	217
III.2.	INFLUENCE DU TYPE D'ECHANTILLON (PLACE DANS LA CHAINE OPERATOIRE)	219
III.3.	INFLUENCE DE L'ORIGINE GEOGRAPHIQUE DES SITES ARCHEOLOGIQUES	227
<b>IV.</b>	<b>TESTS DE PROVENANCE</b>	<b>232</b>
IV.1.	UTILISATION DE L'ANALYSE DISCRIMINANTE	232
IV.2.	COMPATIBILITE AVEC L'ESPACE SIDERURGIQUE ARIEGEOIS	233
IV.2.1.	<i>Échantillons de l'Ariège</i>	233
IV.2.2.	<i>Échantillons d'autres origines</i>	239
IV.3.	COMPATIBILITE AVEC L'ESPACE SIDERURGIQUE LOMBARD	242
IV.3.1.	<i>Échantillons de Lombardie</i>	242
IV.3.2.	<i>Échantillons d'autres origines</i>	242
IV.4.	BILAN	245
IV.5.	COMPARAISON DE PLUSIEURS ESPACES SIDERURGIQUES	249
<b>V.</b>	<b>MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE</b>	<b>255</b>
V.1.	LE PREMIER FILTRE DES TENEURS ABSOLUES	256
V.2.	L'UTILISATION DE L'ANALYSE DISCRIMINANTE LINEAIRE	257
V.3.	LE CAS PARTICULIER DES PETITES INCLUSIONS	259

## Chapitre V

### PROVENANCE DES MATÉRIAUX FERREUX.

### APPLICATIONS ARCHÉOLOGIQUES ET HISTORIQUES

<b>I.</b>	<b>ÉTUDE D'UN ESPACE DE PRODUCTION ET DE LA CIRCULATION DE SES PRODUITS : L'ARIÈGE</b>	<b>264</b>
I.1.	PRESENTATION DU CORPUS D'OBJETS FERREUX DE L'ESPACE LOCAL	264
I.2.	COMPATIBILITE AVEC UNE PROVENANCE ARIEGEOISE	268
I.2.1.	<i>Comparaison des signatures chimiques avec celle de l'Ariège</i>	268
I.2.2.	<i>Comparaison des signatures chimiques avec celles de chacune des vallées ariégeoises</i>	279

I.3.	PROVENANCE DES OBJETS NON ARIEGEOIS	282
I.4.	FERS DE CONSTRUCTION DE LA COLLEGIALE ST ETIENNE DE CAPESTANG	289
I.4.1.	<i>Échantillonnage</i>	289
I.4.2.	<i>Comparaison des signatures chimiques et provenance</i>	289
II.	ÉTUDE DE L'ORIGINE DU MÉTAL DANS LA CONSTRUCTION MONUMENTALE : LE PALAIS DES PAPES	<b>292</b>
II.1.	ECHANTILLONNAGE	293
II.2.	COMPARAISONS DES SIGNATURES CHIMIQUES ET PROVENANCE	295
III.	VÉRIFICATION D'UNE HYPOTHÈSE DE PROVENANCE : LES ARMURES DITES LOMBARDES	<b>308</b>
III.1.	ECHANTILLONNAGE	308
III.2.	SELECTION DES INCLUSIONS DE REDUCTION	309
III.3.	RESULTATS	311

## Chapitre VI

### CIRCULATION ET FOURNITURE DES MATÉRIAUX FERREUX. BILAN ET PERSPECTIVES

---

I.	LA CIRCULATION ET LE COMMERCE DES PRODUITS SIDÉRURGIQUES DANS LE VICDESSOS ET LE COUSERANS	<b>326</b>
I.1.	BILAN DES PROVENANCES : UNE DIVERSITE DES ORIGINES	326
I.2.	INFLUENCE DE LA TYPOLOGIE DES OBJETS, DE LA LOCALISATION ET DE LA NATURE DES SITES	328
I.2.1.	<i>Les sites de consommation</i>	328
I.2.2.	<i>Le site de production de Castel-Minier</i>	334
I.3.	PROVENANCE ARIEGEOISE DES FERS DE CONSTRUCTION DE LA COLLEGIALE SAINT- ÉTIENNE DE CAPESTANG	335
I.4.	RESTITUTION ET SYNTHÈSE DES VOIES DE CIRCULATION	336
I.5.	NATURE DU FER ARIEGEOIS	338
II.	L'APPROVISIONNEMENT DES CHANTIERS DU PALAIS DES PAPES D'AVIGNON	<b>344</b>
III.	COMPATIBILITÉ DES ARMURES AVEC UNE ORIGINE LOMBARDE	<b>349</b>
IV.	BILAN ET PERSPECTIVES	<b>351</b>
IV.1.	APPORTS AUX ETUDES DE PROVENANCE	351
IV.1.1.	<i>Méthodologie basée sur l'analyse multivariée</i>	351
IV.1.2.	<i>Méthodologie analytique</i>	353
IV.2.	REPRESENTATIVITE DU CORPUS D'ETUDE	354

<b>Conclusion</b>	<b>357</b>
-------------------	------------

<b>Bibliographie</b>	<b>367</b>
----------------------	------------

<b>Table des figures</b>	<b>381</b>
--------------------------	------------

<b>Table des tableaux</b>	<b>389</b>
---------------------------	------------

<b>Annexes</b>	<b>399</b>
----------------	------------

# Introduction



# Introduction

LES MATERIAUX FERREUX, DEPUIS LEUR APPARITION, ont joué un rôle essentiel dans l'histoire technique et économique des sociétés anciennes. Ainsi, la recherche en paléosidérurgie permet d'appréhender certaines de leurs facettes économiques et techniques. Les opérations métallurgiques du fer sont liées à des activités telles que l'exploitation et la transformation du minerai, la production du métal en objets et l'organisation d'un site de production ou de transformation. Les vestiges de ces activités sidérurgiques (pièces métalliques, déchets) s'accumulent avec le temps et constituent un patrimoine matériel qui permet d'aborder les problématiques liées à la compréhension de l'ensemble de ces aspects.

Des études marquantes sur la sidérurgie ancienne apparaissent dès le XIX<sup>e</sup> siècle<sup>1</sup>. Celles-ci n'ont toutefois pris une réelle ampleur que depuis un peu plus d'une quarantaine d'années<sup>2</sup>. C'est dans ce contexte qu'une méthodologie à vocation pluridisciplinaire de la paléosidérurgie du fer s'est affirmée et s'est structurée autour d'équipes de recherche. Les études archéométriques, en association avec les données des sources historiques quand elles existent, archéologiques sur les sites de production, chimiques et physiques de la métallurgie, et enfin expérimentales contribuent ainsi à la reconstitution de l'évolution des techniques anciennes et l'organisation du travail du fer si important dans les économies des sociétés.

---

<sup>1</sup> On trouve les *Annales des Mines*, un traité du chimiste Dumas qui décrit des procédés anciens d'élaboration du fer (Dumas, *Traité de Chimie Appliquée aux Arts*. Vol. 4. 1833: Béchet Jeune. 744 p), des articles de Daubrée (Daubrée, *Aperçu historique sur l'exploitation des métaux dans la Gaule*, Revue archéologique, 17, 1868 p.289-313.).

<sup>2</sup> Avec, notamment, les travaux de R. Pleiner et J. Piaskowski (Pleiner, *Schmiedetechnik der Hallstattzeit im Lichte der Untersuchung des Hortfundes von Schlöben*. Archaeologické rozhledy **20**, 1968, p.33-42; Pleiner, *Iron Working in Ancient Greece*. National Technical Museum, 1969, Prague; Piaskowski, *Metallographische Untersuchungen der Eisenerzeugnisse in der Hallstattzeit im Gebiet zwischen Oder und Weichsel*. In: Beiträge zur Lausitzer Kultur, Dresden-Berlin, 1969, p.179-210; Piaskowski, *Le problème des débuts de la métallurgie de fer sur les territoires de la Pologne*. Przegląd Archaeologiczny 20/21, 1971, p.37-49).



En aval de ces activités sidérurgiques, se situent celles liées à la distribution et l'utilisation des matériaux ferreux. Quelles que soient les périodes considérées, la question de la circulation des produits métalliques trouvés hors des sites de production est de celles qui suscitent un grand intérêt de la part des historiens et des archéologues de la sidérurgie. A ce titre, les acquis précédents de la paléosidérurgie permettent d'en appréhender et d'en éclairer certains aspects. La compréhension de la chaîne opératoire, associée aux données historiques, constitue ainsi un moyen privilégié pour une première approche à l'étude de l'usage des produits qui débouche naturellement sur celles des axes de circulation et des marchés. L'étude du commerce des produits sidérurgiques à partir des zones de production potentielles et identifiées par l'archéologie peut permettre de reconstituer des territoires techniques, politiques et économiques. Plus particulièrement, au Moyen Âge, la diffusion des objets ferreux, traceur des échanges, ainsi que l'approvisionnement de la construction monumentale constituent un vaste volet des problématiques de provenance. Toutefois, les recherches entreprises dans ce domaine sont toujours restées limitées du fait, d'une part, du nombre important de minerais potentiellement à l'origine de ces matériaux ferreux, et d'autre part, de la complexité de la chaîne opératoire.

Une succession de transformations chimiques, physiques et mécaniques est nécessaire pour obtenir un objet utilisable à partir d'un minerai de fer. Deux filières se sont succédées au cours de l'histoire de la sidérurgie. La première d'entre elles est le procédé direct qui utilise un bas fourneau. L'opération se fait alors en dessous de la température de fusion du fer. Avec ce procédé, un grand nombre de composés du minerai ne sont pas réduits, ou partiellement, et se retrouvent sous forme d'inclusions non métalliques piégées dans le métal. Le produit de la réduction est une loupe composée d'un mélange de métal et de scories ainsi que d'inclusions de scorie. Les traitements de post-réduction sont destinés à transformer cette loupe en un produit semi-fini (lingot, barre, ébauche d'objets) qui pourra être commercialisé, stocké ou transporté puis forgé sur place. Les inclusions piégées dans le métal des objets archéologiques issus du procédé direct portent l'héritage chimique du minerai initialement utilisé mais également des conditions de production. Toutefois, rares sont les études de provenance sur les matériaux ferreux qui ont cherché à corréler les caractéristiques chimiques des minerais et des scories de réduction avec celles des objets archéologiques. Celles-ci sont en effet éminemment difficiles à mener en raison surtout de la complexité des opérations, du point de vue de la thermochimie des éléments et des phénomènes de pollution, qui aboutissent dans leur finalité à un objet en métal.

Initialement, les recherches sur la provenance ont été quasi-exclusivement orientées vers l'étude des éléments majeurs du fait de la difficulté d'analyse des éléments traces. Elles se sont peu à peu intéressées à ces derniers grâce au développement de nouvelles méthodes analytiques. Aussi, ce n'est que récemment que les problématiques de provenance ont recours à une approche liant à la fois l'étude des éléments majeurs et de ceux présents à l'état de

traces<sup>3</sup>. Une thèse récente (Desautly, 2008) a montré que ces approches sont possibles pour les objets ferreux issus de la filière directe si l'on considère les éléments adéquats. Notre recherche s'inscrit dans la suite de ces travaux de recherche. Ils prennent place, de manière plus générale, dans la continuité d'un programme portant sur l'étude des produits ferreux développée au sein du laboratoire « Métallurgies et Cultures » (LMC ; IRAMAT-CNRS-UMR 5060)<sup>4</sup>. Les activités de recherche réalisées au sein du LMC se sont développées depuis la fondation en 1991 à Belfort-Sévenans (90), par Philippe Fluzin, du laboratoire UPR 0423 « Laboratoire de Paléométallurgie du Fer et Culture ». En 1999, est mis en place l'« Institut de recherche sur les Archéomatériaux » auquel se rattache l'ex UPR 0423 devenant le « Laboratoire Métallurgies et Cultures ». Un laboratoire de recherche correspondant du CEA (LRC DSM 01-27) est constitué en 2002 entre l'Université Technologique Belfort-Montbéliard, le LMC UMR 5060 et le laboratoire Pierre Süe CEA-Saclay UMR 9956. C'est ainsi que ce travail a été réalisé, au sein de l'antenne de Saclay du LMC, au « Laboratoire Archéométrie et Préviation de l'Altération » (LAPA ; CEA-CNRS-UMR 9956), dans lequel les méthodologies et les techniques d'analyses des inclusions sont développées depuis plusieurs années. Cette recherche a également été entreprise en collaboration avec l'interface patrimoine et archéologie du synchrotron SOLEIL (groupe des Matériaux Anciens IPANEMA).

Au Moyen Âge, des zones de production qui exploitaient des gisements riches au manganèse occupaient une place majeure dans l'économie médiévale de leur région. Ces minerais, à traceur fort du point de vue de la composition chimique car typés en manganèse, étaient reconnus pour leurs qualités par les hommes du fer à l'époque médiévale. Ces gisements particuliers liés à des filières spécifiques permettaient, semble-t-il, de produire de l'acier naturel. Parmi ces zones d'activité sidérurgiques, on trouve en particulier l'Ariège et la Lombardie. Ces deux zones géographiques distinctes ont eu des sphères de diffusion communes de leur production dans le sud de la France.

L'objectif de cette thèse est ainsi de réaliser une étude de provenance de matériaux réalisés à l'aide de minerais au manganèse, centrée sur le Moyen Âge et portée sur une aire géographique comprenant les Pyrénées et les Alpes, en privilégiant deux zones de production qui ont particulièrement retenu notre attention : la Lombardie et l'Ariège. Les objets issus des

<sup>3</sup> Coustures *et al.* (2006), *La provenance des barres de fer romaines des Saintes-Maries-de-la Mer (Bouches-du-Rhône)*. Etude archéologique et archéométrique. In Gallia, 63: p. 243-261 ; Desautly (2008), *Apport des analyses chimiques multi technique à la compréhension du comportement des éléments traces dans les filières sidérurgiques anciennes. Application des études de provenance et à la distinction des procédés. Le cas du Pays de Bray normand*. Université Technologique de Belfort-Montbéliard.

<sup>4</sup> Thèses récemment soutenues : Bauvais (2007), *Evolution de l'organisation des activités de forge dans le nord du Bassin parisien au second âge du fer. Etudes pluridisciplinaires de la chaîne opératoire en métallurgie du fer*. Thèse de doctorat, Université de technologie de Belfort-Montbéliard ; Desautly (2008), *Apport des analyses chimiques multi technique à la compréhension du comportement des éléments traces dans les filières sidérurgiques anciennes. Application des études de provenance et à la distinction des procédés. Le cas du Pays de Bray normand*. Université Technologique de Belfort-Montbéliard ; Pagès (2009), *La métallurgie du fer en France méditerranéenne de l'Antiquité au début du Moyen Âge : jalons d'une approche interdisciplinaire*, Thèse de doctorat de l'université Paul Valéry, Montpellier 3 ; Berranger (2009), *Le fer, entre matière première et moyen d'échange, en France du VII<sup>e</sup> au I<sup>er</sup> av. J.-C.. Approches interdisciplinaires*. Thèse de doctorat de l'Université Paris 1, Panthéon-Sorbonne.

zones livrant du minerai manganésifère sont reconnaissables à leurs inclusions contenant une forte concentration en manganèse. Aussi, cette teneur particulière est un premier outil à partir duquel on se propose d'étudier la circulation et la diffusion de ces produits. Pour réaliser cette étude de provenance, nous allons ainsi nous intéresser à pister des objets issus de filières spécifiques liées à l'usage de minerai manganésifère. Puis, dans le but de différencier plus finement la provenance de ces produits, nous considérerons l'apport des éléments traces.

Notre démarche s'est inscrite dans un contexte historique précis. Nous nous attacherons à répondre à trois problématiques historiques et archéologiques nécessitant chacune une approche d'étude spécifique :

- La caractérisation de la circulation des produits sidérurgiques et de l'organisation du marché du fer au sein de l'espace de production ariégeois, dans les Pyrénées centrales, organisé autour d'une mine dominante qui en constitue le pôle structurant. Plusieurs raisons participent à ce choix. Ce travail de provenance a trouvé tout d'abord dans l'espace ariégeois le cadre historique et archéologique documenté indispensable pour mener une étude de provenance. De plus, la circulation du fer dans ce bassin est particulièrement difficile à saisir du fait d'un marché complexe et dynamique pressenti par les sources historiques. Ce travail pourrait permettre d'en éclaircir certaines caractéristiques. Enfin, le sud de la France a été le témoin de la persistance du procédé direct, condition idéale pour relier le minerai initial à l'objet du point de vue chimique.
- L'approvisionnement en fer de la construction monumentale du Palais des Papes d'Avignon à l'époque médiévale, situé à la confluence des zones d'exportations des produits lombards et ariégeois. Le fer a été massivement utilisé dans l'architecture de ce bâtiment, l'une des plus grandes constructions gothiques du Moyen Âge, également édifié dans le sud de la France.
- Nous testerons également l'hypothèse de l'origine lombarde attribuée à des pièces d'armures par les études stylistiques et techniques. Cet axe a demandé une approche méthodologique spécifique, basée sur l'usage du rayonnement synchrotron, du fait des très petites inclusions ( $<20\mu\text{m}$ ) rencontrées dans les échantillons prélevés sur les armures, eux même très précieux.

Ces problématiques seront traitées selon une démarche résolument interdisciplinaire, en collaboration entre l'archéologue, l'historien et l'archéomètre, afin de replacer au mieux les hypothèses et les interprétations dans leur contexte. Nous avons essayé de garder cet esprit pluridisciplinaire tout au long de la réalisation de ces travaux.

Si les études destinées à déterminer l'origine des objets ferreux ont pu être réalisées à partir de l'analyse des éléments traces, elles n'ont pas, à ce jour, assez tiré parti du grand nombre d'éléments retenus pour caractériser chimiquement les espaces sidérurgiques. Aussi, avant d'aborder les problématiques historiques et archéologiques, nous avons jugé nécessaire d'établir une méthodologie adaptée pour traiter le nombre conséquent de données analytiques

acquises lors de ce travail. L'analyse multivariée représente un outil de traitement des données adapté à la description d'un ensemble conséquent d'observations. C'est pourquoi, on se propose de mettre au point une méthodologie basée sur l'approche multivariée pour envisager notre problématique de provenance et de la mettre à profit pour des applications archéologiques. Cette approche méthodologique constituera un volet spécifique et important de notre recherche.

La présentation de ce travail sera organisée en six chapitres.

Le premier sera consacré à une revue bibliographique dont l'objectif est de dégager les informations fondamentales et d'orienter notre recherche. Dans un premier temps, nous présenterons de façon générale et non exhaustive, les procédés d'élaboration de la sidérurgie ancienne et l'examen des déchets de la réduction. Une grande place sera accordée au comportement des éléments chimiques lors de l'étape de réduction du minerai jusqu'aux inclusions dans les fers anciens dans le but de pister la provenance des objets archéologiques. Cette présentation sera suivie de la synthèse des études portant sur la provenance des objets ferreux issus de la filière directe et présentera des exemples d'études à partir desquelles des résultats significatifs ont été obtenus. L'utilité d'une caractérisation des données de la présente étude par analyse de statistique multivariée sera ensuite exposée. Le contexte historique de notre étude de provenance permettra, enfin, d'en dégager les lignes conductrices et de poser les problématiques historiques et archéologiques.

Le deuxième chapitre concernera la description de la méthodologie analytique employée afin de répondre aux objectifs posés. La nécessité d'appliquer une approche multi-technique (analyses des éléments majeurs et des éléments présents à l'état de traces) et multi-échelle (analyses macroscopique et microscopique) sera mise en avant. Elle sera accompagnée de la présentation des techniques d'analyse usuelles utilisées et des méthodes expérimentales plus spécifiques développées dans le cadre de ce travail. Ainsi, l'accent sera mis sur les techniques de caractérisation microscopique des inclusions dans l'objet. Nous décrirons, en particulier, l'utilisation du rayonnement synchrotron pour réaliser des expériences de micro-fluorescence des rayons X en géométrie confocale sur de très petites inclusions.

Le troisième chapitre sera dédié à la présentation du corpus de l'étude considéré notamment pour la caractérisation de la signature chimique des espaces sidérurgiques d'intérêt. Une brève description des sites géologiques et archéologiques étudiés sera exposée. Les résultats de l'analyse de composition et structurale des échantillons accompagneront la présentation de ce corpus.

Les deux chapitres suivants seront consacrés aux résultats obtenus par les différentes méthodes d'analyse sur les minerais, les scories et les inclusions des objets. Le chapitre IV s'attachera essentiellement à présenter la nouvelle méthodologie mise en place pour déterminer la

provenance d'un objet et basée sur l'approche multivariée. Les signatures chimiques des zones de production seront ainsi caractérisées. La présentation de la démarche générale finalement adoptée et adaptée à chacune des applications historiques conclura ce chapitre. Le chapitre V donnera les résultats de la méthodologie établie appliquée aux objets d'origine inconnue en différenciant les trois applications historiques précitées.

Enfin, dans le sixième chapitre, d'une teneur plus archéologique et historique, seront discutés l'ensemble des résultats afin de dégager des caractéristiques de la circulation et la fourniture des matériaux ferreux étudiés. Dans un second temps, nous tirerons le bilan de l'apport de ce travail aux études de provenance des matériaux ferreux selon les différents points de vue méthodologiques.

# **Chapitre I :**

## **PROBLÉMATIQUE ARCHÉOMÉTRIQUE**



# Chapitre I

## PROBLÉMATIQUE ARCHÉOMÉTRIQUE

LES PRINCIPES DE BASE QUI INTERVIENNENT dans les études de provenance des objets ferreux archéologiques vont, dans un premier temps, être exposés. Cette revue générale présentera le comportement des éléments chimiques lors de l'étape de réduction du minerai et nous permettra de définir ceux potentiellement capables de caractériser la signature chimique du minerai. Nous rendrons compte à travers les différentes opérations des processus sidérurgiques, depuis la réduction du minerai de fer jusqu'au forgeage de l'objet, de la modification de la signature chimique initiale du minerai. Puis, les études déjà réalisées, destinées à déterminer la provenance de matériaux ferreux seront présentées, ce qui permettra d'appréhender la complexité de la problématique de provenance et de situer cette recherche dans son contexte. Cet état de l'art permettra de justifier le choix d'une caractérisation des données par analyse de statistique multivariée. La troisième partie présentera différentes approches de l'analyse multivariée ainsi que des études autour de la provenance des objets ferreux qui leur sont associées. Nous pourrions, enfin, introduire le contexte historique dans lequel s'inscrit cette étude de provenance. De ces différents travaux seront dégagées les problématiques de ce travail de recherche.



## I. LA CHAÎNE OPÉRATOIRE EN SIDÉRURGIE ANCIENNE

La chaîne opératoire de production des métaux ferreux rassemble les étapes d'extraction des minerais de fer, leur réduction, les phases de travail exercées sur le produit métallique brut et *in fine* le forgeage des objets. Un minerai de fer a une composition spécifique liée à son processus de formation. Les minerais issus des régions géologiques distinctes ont des histoires géologiques différentes et, par conséquent, possèdent des marqueurs chimiques caractéristiques. Jusqu'au métal, l'ensemble des opérations métallurgiques influence l'héritage chimique du minerai. La chaîne opératoire des procédés sidérurgiques anciens pour les filières directe et indirecte a été régulièrement documentée depuis plus de trente ans (Fluzin, 1983 ; Tylecote, 1987 ; Serneels, 1998 ; Fluzin *et al.*, 2000 ; 2004 ; Pleiner, 2000 ; 2006 ; Ploquin, 2004). Notre but n'est donc pas ici d'en donner un exposé exhaustif<sup>5</sup>, mais plutôt de bien cerner l'évolution de l'héritage chimique du minerai à travers les différentes étapes de la chaîne opératoire. A partir de quoi, nous poserons les principes qui constituent la base d'une étude de provenance d'objets ferreux.

### I.1. LES MINERAIS DE FER ET LEUR PREPARATION

Les minerais de fer sont des minéraux ferrifères (oxydes, oxyhydroxydes, sulfures et carbonates de fer) associés à une gangue d'oxydes constituée d'autres éléments. Les combinaisons minéralogiques du fer dans le minerai sont très variées. Les principaux minéraux riches en fer<sup>6</sup> sont (Mangin, 2004) :

- dans la famille des oxydes : wüstite ( $\text{FeO}$ ) hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) ( $\%_{\text{mass}}\text{Fe}=72,4$ ), magnétite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ( $\%_{\text{mass}}\text{Fe}=69,9$ ), goethite ( $\text{FeOOH}$ ) ( $\%_{\text{mass}}\text{Fe}=62,9$ ),
- dans la famille des carbonates : sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) ( $\%_{\text{mass}}\text{Fe}=48,3$ ),
- dans la famille des sulfures : pyrite ( $\text{FeS}_2$ ) ( $\%_{\text{mass}}\text{Fe}=46,6$ ).

Le minerai géologique à partir de son extraction hors du gisement subit une série de traitements préliminaires afin d'en améliorer sa qualité. Les traitements peuvent être physiques : sélection, tri, lavage et concassage. Ils servent plus particulièrement à séparer le minerai du stérile. Les traitements peuvent être également thermiques. Les minerais subissent alors une chauffe (entre 300 à 600°C) ce qui élimine une partie de l'eau de constitution et le soufre (opération de « grillage ») et dissocie les carbonates en  $\text{CO}_2$  (Serneels, 1993 ; 2000).

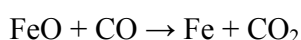
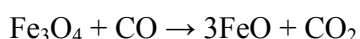
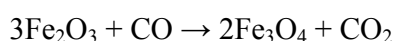
---

<sup>5</sup> Le lecteur pourra se reporter à l'Annexe A pour une description des différentes étapes de la chaîne opératoire.

<sup>6</sup> La limonite aurait pu intégrer la liste. Cependant, il s'agit d'un mélange de différents hydroxydes de fer et de minéraux argileux, ce n'est donc pas un minéral au sens strict.

## I.2. REDUCTION DES OXYDES DE FER

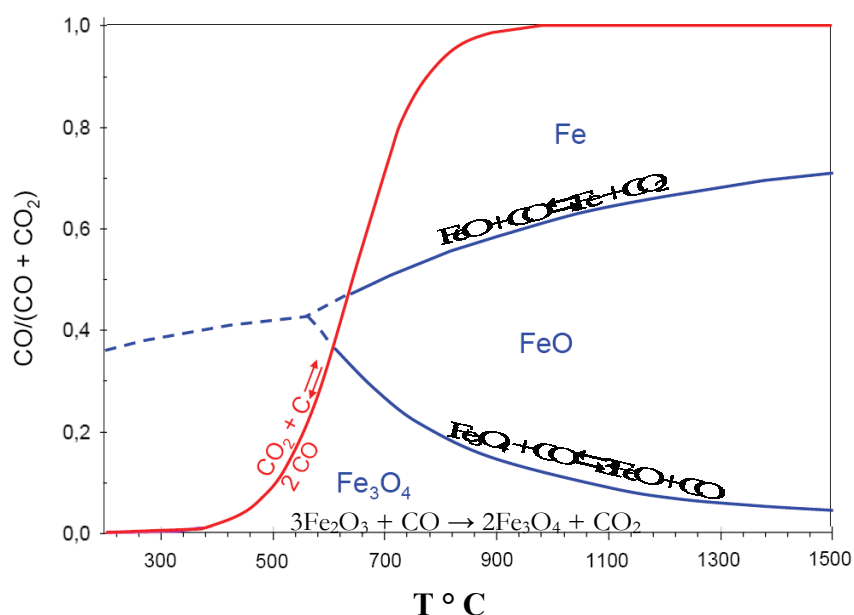
La réduction des oxydes de fer constitue la première étape du processus sidérurgique. Cette opération consiste d'une part, à apporter de l'énergie sous forme de chaleur afin de rompre les structures cristallines et les liaisons moléculaires qui lient le fer aux autres éléments et d'autre part, à combiner l'oxygène présent à un élément plus réducteur que le fer. Elle est réalisée grâce à la combustion du charbon de bois en présence du minerai. Les principales réactions mises en jeu au cours de la réduction des oxydes de fer par les gaz issus de la combustion du charbon de bois et par le charbon lui-même sont :



Les conditions de température et de pression partielle de CO, sous lesquelles les oxydes de fer sont réduits, sont présentées par les courbes de Chaudron (courbes bleues) dans la Figure I.1. On constate que la réduction de l'oxyde ferrique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) se déroule :

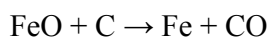
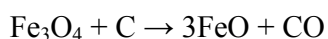
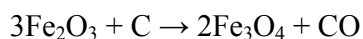
- soit en deux temps ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$ ) si la température est inférieure à  $570^\circ\text{C}$ ,
- soit en trois temps ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$ ) si elle est supérieure à  $570^\circ\text{C}$ .

La réaction de Boudouard (courbe rouge) donne les conditions de formation du monoxyde de carbone et montre que sa teneur croît avec la température. A droite de la courbe de Boudouard, le dioxyde de carbone est réduit par le carbone libre. A gauche de la courbe (température plus faible), le monoxyde de carbone devrait s'oxyder en  $\text{CO}_2$ . Cependant, la vitesse de la réaction est faible et un équilibre s'instaure (visualisé par la courbe bleue pointillés) entre les oxydes de fer et le gaz. Ainsi, la réduction des oxydes de fer est possible même à faibles températures mais en présence d'une teneur suffisante en CO dans le gaz (Serneels, 1993).



**Figure 1.1 – Courbes d'équilibre de Chaudron pour la réduction des oxydes de fer par l'oxyde de carbone**

Par ailleurs, s'il y a un bon contact entre les produits réagissants, la réduction des oxydes de fer par le carbone présent dans le charbon de bois est possible (Chaussin & Hilly, 1962) et se fait selon les équations :



### I.3. RAPPELS SUR L'EVOLUTION HISTORIQUE DES PROCEDES SIDERURGIQUES

Depuis l'apparition des premiers procédés sidérurgiques et jusqu'au XIII<sup>e</sup> siècle, la réduction du minerai de fer se fait exclusivement selon le procédé direct sur le territoire correspondant à l'actuelle France. L'opération a lieu dans un bas fourneau à relativement basse température pour le fer (dans une fourchette de 1200° à 1400°C environ). Ces températures étant inférieures à celle de la fusion du métal (fer pur :  $T_{\text{fusion}}=1536^\circ\text{C}$ ), la réduction se fait à l'état solide. Les composés qui ne se réduisent pas forment la scorie qui ne se sépare pas totalement du fer métallique. Le produit de l'étape de réduction du procédé direct est alors une masse de fer ou d'acier (appelée loupe ou éponge) fortement chargée de scories.

Sur ce même territoire, pendant les derniers siècles du Moyen Âge, se sont juxtaposées des façons différentes de réduire le minerai de fer. L'usage de l'énergie hydraulique (la force humaine est remplacée par celle de l'eau) se développe pour la mécanisation d'une partie de la

chaîne opératoire sidérurgique. Les premières utilisations sembleraient être liées à celle du marteau hydraulique pour le compactage de la loupe et sa transformation sous forme de barres (Benoit, 1994 ; Benoit & Berthier, 1998). D'autre part, la mécanisation de la ventilation donne lieu à l'apparition du procédé indirect.

En effet, l'utilisation de la force hydraulique pour la ventilation du fourneau sera à l'origine d'une augmentation notable de la température<sup>7</sup>. Cette température élevée facilite la diffusion du carbone dans le métal et on obtient alors un alliage fer-carbone : la fonte (%C>2). D'autre part, du fait de sa forte teneur en carbone, cet alliage a un point de fusion inférieur à celui du fer pur (1135°C pour une fonte à 4,3 % de C) et sort à l'état liquide de ce que l'on appelle alors « haut-fourneau ». Les composés du minerai qui ne se réduisent pas se séparent facilement par flottation et vont former des déchets caractéristiques appelés laitiers. La fonte obtenue est peu ductile et cassante en comparaison des alliages ferreux à plus faible teneur en carbone (fer et acier). Elle peut donc être difficilement mise en forme par forgeage. Afin d'obtenir du fer ou de l'acier à partir de la fonte, le matériau doit être débarrassé d'une partie de son carbone (et d'autres éléments) en l'oxydant à chaud (c'est l'étape d'« affinage »). Un des procédés le plus ancien est l'affinage wallon<sup>8</sup> (Lechevallier *et al.*, 2000).

Le procédé indirect va apparaître progressivement entre le XII<sup>e</sup> et le XVI<sup>e</sup> siècle jusqu'à supplanter presque complètement dans le nord de l'Europe le procédé direct à partir du XVI<sup>e</sup> siècle, à l'exception de particularités locales qui seront détaillées ultérieurement (Magnusson & Lapphyttan, 1985 ; Belhoste *et al.*, 1991 ; Knau *et al.*, 1996). L'origine précise de la métallurgie indirecte reste encore problématique<sup>9</sup>. Dès le tournant des XIV<sup>e</sup>-XV<sup>e</sup> siècles, les maîtres de forge wallons et allemands influencent l'implantation du procédé indirect dans le nord-est de la France, la métallurgie allemande étant très active à cette même période (Belhoste *et al.*, 1994). Ces mêmes métallurgistes wallons contribuent à la diffusion du procédé dans l'ouest de la France au cours de la seconde moitié du XV<sup>e</sup> siècle. Dans les Alpes, les techniques bergamasques confirment l'avance acquise par les vallées de la Lombardie en matière de production de fer et d'acier au XIII<sup>e</sup> siècle. La soufflerie associée au four n'apparaît dans la sidérurgie lombarde que dans le dernier tiers du XIII<sup>e</sup> siècle. La Lombardie a bénéficié depuis le début du XIV<sup>e</sup> siècle d'une évolution d'un équipement fondé sur la soufflerie hydraulique favorisant une production massive de fer « marchand » (Braunstein, 2003). Dans le cadre d'une spécialisation précoce en acier, cette région semble connaître une avancée sensible dans la production de la fonte<sup>10</sup>. Le savoir-faire des spécialistes issus des vallées

<sup>7</sup> La température s'élève à 1500°C (et plus).

<sup>8</sup> Ce procédé a été inventé en principauté de Liège avant d'être propagé au reste de l'Europe par des ouvriers wallons.

<sup>9</sup> Les études tendent à montrer que dans les régions d'Europe du Nord et du Nord-Ouest, ce type de métallurgie s'est mis en place de manière précoce.

<sup>10</sup> A ce titre, notons que des masses de fonte ont été découvertes dans des fourneaux à fer du Val Gabbia datant de la période lombarde. CUCINI TIZZONI & TIZZONI, éd., *La miniera perduta. Cinque anni di ricerca archeometallurgiche nel territorio di Bienno*, Bienno, 1999, 247 p. Ph. Fluzin a montré que, sur le site, la maîtrise

bergamasques et brescianas sera exporté en Toscane et en Dauphiné (Belhoste, 2001). A ce titre, l'usage industriel du procédé indirect en Dauphiné n'est véritablement attesté par les sources historiques qu'à partir du XVI<sup>e</sup> siècle, le monde alpin ayant développé une sidérurgie spécifique.

L'opération d'affinage ayant lieu à une température inférieure à celle de la fusion du fer et des aciers jusque dans la seconde moitié du XIX<sup>e</sup> siècle, le matériau final contiendra également un grand nombre d'impuretés issues principalement de l'oxydation de la fonte qui se retrouvent dans la loupe finale sous la forme d'inclusions. Pour en savoir plus sur ce procédé, le lecteur pourra se référer aux travaux de Tylecote (1987) et Pleiner (2000).

Alors que le procédé indirect se diffuse, des forges hydrauliques fidèles à la réduction directe sont encore élevées du XIV<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle, par exemple en Lorraine et dans les Alpes de manière ponctuelle (Sclafert, 1926 ; Leroy, 1998). On sait, d'autre part, que les Pyrénées font partie des rares régions européennes à avoir conservé ce procédé jusqu'au XIX<sup>e</sup> siècle (Bonhôte *et al*, 1999). Le cas des Pyrénées ariégeoises est emblématique de cette permanence de la sidérurgie directe qui a su s'adapter aux contraintes de l'environnement pour répondre à des demandes grandissantes en métal. La réduction directe en Ariège s'est maintenue jusqu'à l'époque contemporaine grâce à la qualité et la puissance exceptionnelles du gisement local, l'abondance de l'eau, la présence de bois et la qualité du produit (Bonhôte *et al*, 1999). Ainsi, au début du XIV<sup>e</sup> siècle, la mouline, une forge de réduction directe munie de la force hydraulique, s'installe dans le Comté de Foix et ses alentours (Verna, 2001). Elle a joué un rôle fondamental dans l'organisation économique et sociale des vallées des Pyrénées centrales à la fin du Moyen Âge. Nous reviendrons sur ce point à l'issue de ce chapitre. Selon C.Verna, la mouline, qui appartient à la seconde génération de forges hydrauliques, serait une forge de réduction directe munie d'un marteau hydraulique profitant également de soufflets hydrauliques (Verna, 2008). Puis, succède à la mouline une période d'effervescence technique au cours du XIV<sup>e</sup> siècle où d'autres types de forges sont expérimentés telle que la forge à la catalane (Cantelaube, 1995 ; 2000).

Dans les parties suivantes, ne sera considérée que la filière directe. En effet, nous verrons dans la suite que l'héritage chimique du minerai ne se retrouve pas dans les objets issus du procédé indirect.

---

de la décarburation semble manifeste. Se pose ainsi le problème de savoir s'il s'agit ici des « prémices de l'opération d'affinage de la fonte » (Fluzin, 1998).

#### I.4. L'ETAPE DE REDUCTION DE LA FILIERE DIRECTE

##### I.4.1. Les déchets de la filière directe

Les opérations de réduction en bas-fourneau et de travail du métal génèrent, en plus de la loupe, des déchets caractéristiques appelés scories. Nous n'entrerons pas ici dans leur description morphologique détaillée ni dans celles des phases qui composent ces échantillons que l'on pourra trouver dans de nombreux ouvrages (Serneels, 1993 ; Jarrier, 1993 ; Fluzin, 1994 ; Mahé-Le Carlier, 1997 ; Mahé-Le Carlier & Ploquin, 1999 ; Fluzin *et al.*, 2000). Nous nous contenterons d'en donner un bref aperçu afin que le lecteur puisse les distinguer dans la suite du travail.

##### I.4.1.1. Scories de réduction

Une typologie de ces scories en fonction de leur compositions minéralogiques et chimiques est résumée dans le Tableau I.1 (Ploquin *et al.*, 1996 ; Mahé-Le Carlier, 1997). Notons aussi qu'il n'est pas exclu de retrouver sporadiquement des laitiers, déchets typiques des hauts fourneaux, pour la sidérurgie directe (Mahé-Le Carlier *et al.*, 1998).

Parmi ces scories, on distingue les scories qui s'écoulent à l'extérieur du fourneau et celles qui restent au fond de la cuve du fourneau et imbriquées dans la masse de charbon de bois.

**Tableau I.1 – Typologie chimico-minéralogique des déchets de réduction de la filière directe**

	Scories classiques du bas fourneau			
	Type 1	Type 2	Type 3	Type 4
Désignation	Scories « denses » : $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 60\%$	Scories « mi-lourdes »	Quasi-laitiers: $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 20-30\%$	Laitiers : $\text{Fe}_2\text{O}_3 \sim 15-20\%$
Compositions	-si elles sont calciques : fayalite ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) + wüstite ( $\text{FeO}$ ).  -si elles sont calco-alumineuses : formation de cristaux de kirschsteinite ( $\text{FeCaSiO}_4$ ) et de mëlilite $((\text{Ca},\text{Na})_2(\text{Mg},\text{Fe},\text{Al})[(\text{Al},\text{Si})\text{SiO}_7])$  -si elles sont alumineuses : formation d'hercynite ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ).	scories souvent manganésifères, composés de $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ , de $\text{FeO}$ localisée, de fer en billes.	scories « légères » à mëlilite, pyroxénoïde, parfois olivine. Présentent souvent une phase vitreuse.	composés principalement de matrice silicatée souvent vitreuse + pyrénoïde et fer (fonte) en billes.

Des éléments autres que ceux provenant du minerai peuvent également migrer dans les scories, comme nous le verrons ultérieurement.

#### 1.4.1.2. Scories de forge

Les scories de forge d'épuration ou d'élaboration sont produites lors du travail du métal, par réactions entre le métal et divers produits tels que les ajouts, les cendres ainsi que les impuretés du métal. Les études de scories sur des sites archéologiques utilisant des minerais typés (Serneels, 1993 ; Leroy, 1997) ont montré que, contrairement aux scories de réduction, l'héritage chimique du minerai disparaissait dans les scories de forge.

#### 1.4.2. *Les différentes sources d'apport d'élément chimique*

Nous avons vu, dans les paragraphes précédents, que les principaux constituants des scories de réduction sont les composés non réduits du minerai, issus majoritairement de la gangue de celui-ci. Du point de vue chimique, l'ensemble de la matière qui constitue la charge introduite dans le fourneau doit se retrouver dans les produits et déchets de réduction. Or, cette charge n'est pas seulement constituée des minerais de fer. Elle est également constituée du charbon de bois, ou encore d'ajouts volontaires comme les fondants calciques. Enfin, il ne faut pas négliger, non plus, les pollutions éventuelles entraînées par l'utilisation d'un foyer en argile.

##### ○ **Charbon de bois**

Une grande quantité de charbon de bois, atteignant plusieurs centaines de kilogrammes par opération de réduction, est introduite dans le bas-fourneau. Des réductions expérimentales ont mis en évidence que la masse de charbon est généralement 1,5 à 2 fois plus élevée que celle du minerai (Serneels, 2002). Pendant la réduction, des cendres de charbon, qui constituent un résidu incombustible, se forment dans le fourneau. Les cendres sont en contact avec le minerai et les scories qui se forment. Elles sont majoritairement constituées de calcium et de potassium. On y trouve également du phosphore et de la silice (1,5%<sub>mass</sub>-9%<sub>mass</sub>) ainsi que d'autres éléments comme le manganèse et le magnésium. Les traces les plus abondantes sont celles des éléments Sr, Ba, Zr et Rb (Crew, 2000 ; Serneels, 2002 ; Kronz, 2003). Plusieurs expérimentations ont démontré que la contribution des éléments majeurs, mineurs et traces les plus abondantes était détectable sur la composition finale de la scorie (Crew, 2000 ; Serneels, 2002).

##### ○ **Parois de four**

Les données de la littérature peuvent nous donner une idée de leur composition (Crew, 2000 ; Senn *et al.*, 2009). Les parois du fourneau sont constituées d'argile et de sable. Elles risquent d'amener essentiellement des éléments tels que Si, Al, Ti et Ba.

### ○ **Ajout calcaire**

L'ajout d'un matériau calcaire augmente la fluidité de la scorie et donc sa capacité à être évacuée. Ces ajouts sont parfois envisagés afin de traiter avec un rendement acceptable des charges minérales à faible teneur en fer. Plusieurs études ont mis en évidence un tel emploi en réduction directe. Ainsi, Serneels (2000) montre qu'un minerai riche en calcaire et pauvre en fer a été utilisé en mélange avec un autre minerai sur le site de Liestal-Röserthal dans le canton de Bâle-campagne. Sur le site des Oulches (Berry), la charge du bas fourneau antique était modifiée par un ajout de castine<sup>11</sup> (Mahé-Le Carlier *et al.*, 1998). Il a été établi qu'il peut y avoir jusqu'à 10% en poids d'ajouts de castine (Mahé-Le Carlier & Ploquin, 1999). Cependant, notons que ces « fondants » étaient plutôt utilisés en contexte de haut fourneau (Desaulty, 2008).

Selon la nature de l'ajout calcaire, les éléments, autres que le calcium, qui seront introduits dans le système différeront. En plus de cet élément, les principaux apports seront le strontium dans le cas d'usage de castine, ainsi que le magnésium dans celui de calcaire magnésien. Les éléments Al, Si, K, Ti, V et les traces Rb, Cr et Zr peuvent également être apportés au système (Mahé-Le Carlier, 1997 ; Serneels, 1999).

### ○ **Mélange de plusieurs types de minerais**

Des études ont également montré l'utilisation de mélanges de minerais sur plusieurs sites archéologiques. Nous venons de mentionner l'exemple du site de Liestal-Röserthal. Ce point n'est donc pas à négliger.

### ○ **Bilan**

L'étude des bilans de matière lors de réductions expérimentales ont permis de mettre en évidence et préciser les contributions des différentes sources de pollution à la formation de la scorie (Eschenlohr & Serneels, 1991 ; Serneels & Crew, 1997 ; Serneels, 2002 ; Desaulty *et al.*, 2009). Si la scorie est essentiellement composée des éléments du minerai, il apparaît que l'apport des contaminations à sa production peut être importante. Par exemple, dans certains cas, la scorie peut être composée jusqu'à plus de 20% des éléments des contaminants. Le Tableau I.2 fait état de quelques exemples de ces contributions.

<sup>11</sup> De la calcite  $\text{CaCO}_3$  mais aussi de la dolomite  $((\text{Ca},\text{Mg})\text{CO}_3)$ .



**Tableau I.2 – Exemples de la contribution des différents composés de la charge à la formation de 100g de scorie pour le procédé direct (Crew, 2000)**

Origine des échantillons	Type	Quantités nécessaires à la formation de 100 g de scorie		
		Quantité de minéral (g)	Quantité d'argile (g)	Quantité de cendre (g)
XP27	Expérimentation	141	20	5
XP63	Expérimentation	122	4	19
XP74	Expérimentation	100	10	18
Béocourt	Site archéologique	120	12	7
Maron	Site archéologique	140	4	

Crew (2000) a également montré que, dans certains autres cas, la composition initiale du minéral pouvait contribuer quasiment uniquement à la formation de la scorie. En ce sens, les travaux de Desautly *et al.* (2009) ont confirmé et formalisé le fait que l'influence de certains éléments dans les polluants sur la composition de la scorie dépendait directement de leurs teneurs initiales dans le minéral d'origine. Si celle-ci est importante, les effets de pollution seront négligeables. Ils pourront au contraire être significatifs dans le cas de faibles teneurs dans le minéral.

## I.5. ORIGINE DES INCLUSIONS

### I.5.1. Comportement des éléments chimiques et formation des inclusions

Le produit de la réduction dite « directe » est une éponge plus ou moins carburée<sup>12</sup> contenant les composés non réduits initialement présents dans le système (minéral, parois du four, charbon, ajouts) piégés sous forme d'inclusions (Buchwald & Wivel, 1998). Pour la filière indirecte, le produit issu de l'étape d'affinage sera également une loupe de structure hétérogène contenant une partie de scorie sous forme d'inclusions. Ces inclusions vont être générées à partir de l'oxydation des phases et éléments constituant la fonte (Fe, C, Si, Fe<sub>3</sub>C, Si, Fe<sub>3</sub>P, (Fe,Mn)S, (Cr, Ti, V)(N, C),...). Ainsi, les matériaux ferreux anciens contiennent toujours, au sein de leur matrice métallique, des inclusions non métalliques liées directement aux procédés d'élaboration. Nous allons voir que les conditions de formation des inclusions des deux filières sont cependant différentes.

Lors de la transformation du minéral en métal, en fonction des conditions de température et de pression dans les fourneaux, certains composés ne se réduisent pas. Ils seront appelés dans la suite de ce travail Composés Non Réduits (CNR). Ceux qui sont réduits vont migrer dans la matrice métallique, ceux qui ne le sont pas passeront dans les déchets de l'opération de réduction appelés, comme nous l'avons vu précédemment, scorie ou laitier (et donc les

<sup>12</sup> Nous faisons référence aux notions de qualités d'alliages ferreux dans l'Annexe B.

inclusions). Le fait que certains éléments ne se réduisent pas lors de l'étape de réduction et se retrouvent dans le produit fini constitue la base des raisonnements qui seront développés. L'épuration par martelage de la loupe n'étant jamais parfaite, des inclusions issues de la réduction seront toujours présentes dans l'objet fini (Crew, 1991 ; Doswald, 1994 ; Dillmann, 1998 ; Fluzin & Leclère, 1998 ; Serneels, 1998 ; Dieudonné-Glad *et al.*, 2001).

Dans l'optique de comprendre quel type d'informations peut nous fournir l'analyse des inclusions, nous allons expliciter le comportement des éléments du minerai dans les deux filières sidérurgiques. A partir des données de la thermodynamique, il est possible d'appréhender leur comportement<sup>13</sup>. Notons que les données obtenues à partir du diagramme d'Ellingham décrivent des réactions à l'équilibre dans des milieux homogènes et pour des composés simples. Or, les mélanges et les interactions dans les fourneaux anciens sont plus complexes. Les grandes tendances sur le comportement des éléments majeurs ont donc été établies à partir de considérations thermodynamiques mais également d'observations faites lors de travaux de reconstitution expérimentale (Ploquin, 1993 ; Serneels & Crew, 1997 ; Dillmann, 1998 ; Serneels, 2002 ; Dillmann & L'Héritier, 2007). Le comportement des éléments traces<sup>14</sup> a été beaucoup moins étudié dans le cadre de la sidérurgie ancienne<sup>15</sup>. Récemment, les travaux de thèse de Desaulty (2008) ont permis d'ajouter, aux résultats déjà existants, de nouvelles données sur le comportement des éléments majeurs, mineurs et surtout ceux à l'état de traces.

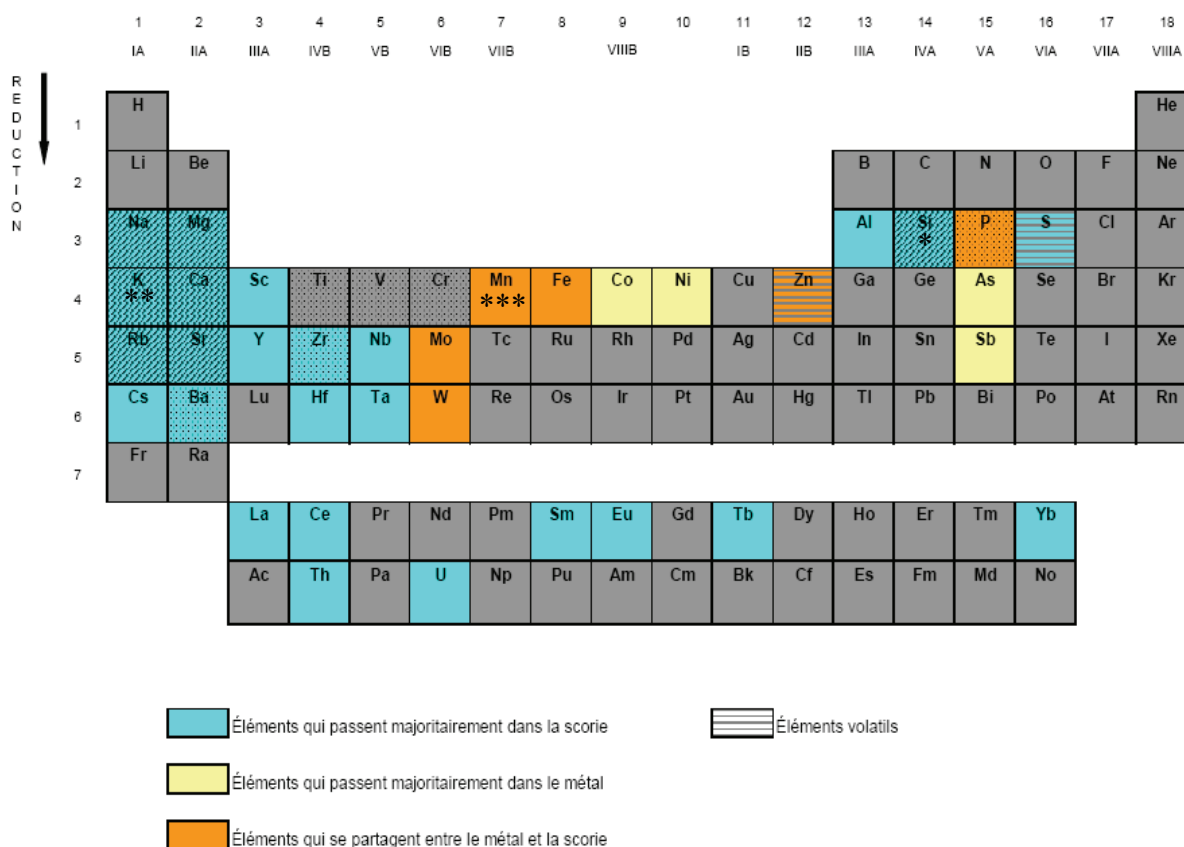
#### I.5.1.1. Pour le procédé direct

La Figure I.2 fait état du comportement des composés du minerai lors de l'opération de réduction du procédé direct (Desaulty, 2008).

<sup>13</sup> Grâce au diagramme d'Ellingham qui présente les variations d'enthalpie libre ( $\Delta G^\circ$ ).

<sup>14</sup> Rappelons que les éléments traces sont les éléments dont les teneurs sont inférieures à 1000 ppm dans les échantillons.

<sup>15</sup> Rappelons que par « ancienne », on entend la sidérurgie de sa naissance (~2500 BC) à la seconde partie du XIX<sup>e</sup> siècle avant les procédés d'affinage à l'état liquide (Bessemer, Thomas, Martin).



**Figure I.2 – Comportement des éléments lors du procédé direct (Desaulty, 2008)**

Ce tableau met en évidence les éléments qui vont rester associés au métal (Co, Ni, As, Sb), ceux qui se partagent entre le métal et la scorie (représentés en orange), et ceux qui passeront totalement dans la scorie (représentés en bleu clair). Ces derniers correspondent, par exemple, aux Terres Rares.

On remarque donc qu'une grande quantité d'éléments présents initialement dans le minerai migreront dans le déchet de l'opération et vont en conséquence se retrouver dans les inclusions de l'objet.

#### 1.5.1.2. Pour le procédé indirect

Le comportement des composés du minerai pour les deux étapes (réduction et affinage) de la filière indirecte a également été étudié par Desaulty (2008) (Figure I.3).



Figure 1.3 – Comportement des éléments lors du procédé indirect (Desaulty, 2008)

Lors de la première étape (réduction), la majorité des éléments initialement présents dans le minerai migreront dans le déchet de l'opération (laitier). D'autres se partageront entre la fonte et le laitier allant préférentiellement dans le métal (P, Si, S, Cu, Mo) ou au contraire dans le laitier (Mn, Nb, W, Zn, V, Cr), tandis que peu d'éléments passeront majoritairement<sup>16</sup> dans le métal (Co, Ni, As, Sb). En conséquence, une grande quantité d'éléments va être éliminée dans

<sup>16</sup> Desaulty (2008) caractérise les éléments qui passent majoritairement dans la fonte lorsque le coefficient de répartition moyen mesurant le rapport des concentrations moyennes de l'élément  $i$  dans les laitiers et les fontes et défini par la relation  $D_i^{\text{laitier/fonte}} = C_i^{\text{laitiers}} / C_i^{\text{fontes}}$  est inférieur à 0,1.

le laitier. De plus, comme nous l'avons vu dans le § I.3, la réduction se déroule ici à l'état liquide. Le produit de la réduction (fonte) ne contient quasiment pas d'inclusions non métalliques. On ne retrouve donc pas les éléments non réduits du minerai sous la forme d'inclusions dans le produit à ce niveau de la chaîne opératoire.

Lors de l'affinage en phase solide, au cours duquel le matériau est réoxydé à chaud, des inclusions se formeront dans le matériau final à partir de l'oxydation de éléments de la fonte (Fe, Si, P...). Les éléments qui se sont retrouvés dans la fonte se répartiront ainsi entre le métal et les inclusions. Les inclusions ne contiennent donc pas directement les CNR du minerai.

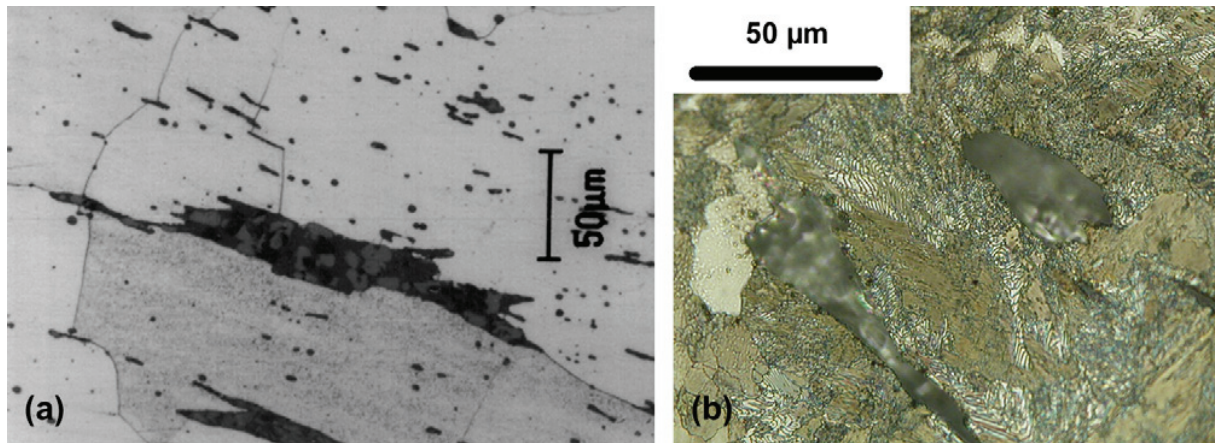
Pour le procédé indirect, il apparaît donc que les inclusions de l'objet affiné ne sont pas constituées des CNR du minerai. Ce comportement particulier des éléments lors du procédé indirect rend difficile, voire impossible, les études de provenance pour les objets qui en sont issus. Les objets de la filière directe seule feront l'objet de ce travail<sup>17</sup>.

### *1.5.2. Les types d'inclusions pour le procédé direct*

Pour le procédé direct, plusieurs types d'inclusions de scorie ont été mis en évidence. Ce point est largement développé dans la littérature. La présence d'inclusions entièrement vitreuses (à forte teneur en silicium et faible teneur en fer) et des inclusions à cristaux de wüstite (FeO) dans une matrice polyphasée majoritairement fayalitique ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ), dans des barres de fer, a été montrée par Hedges & Salter (1979). Ces dernières années, des études menées sur les inclusions dans des objets finis ont mis en évidence les mêmes types d'inclusions (Dillmann, 1998 ; Dillmann & Balasubramaniam, 2001 ; Renoux *et al.*, 2001 ; Serdon & Fluzin, 2002). Les inclusions composées de silicates de fer (fayalite) et d'oxydes de fer (principalement la wüstite sous forme dendritique) constituent la grande majorité des inclusions. Les inclusions vitreuses ont toujours été observées au voisinage de zones fortement carburées (Figure I.4). Dillmann (1998) a également identifié des inclusions de type particulier, dans lesquelles se trouvent de l'hercynite ( $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_4$ ) et d'autres phases aluminées de type spinelle ( $\text{MgAl}_2\text{O}_3$ ).

---

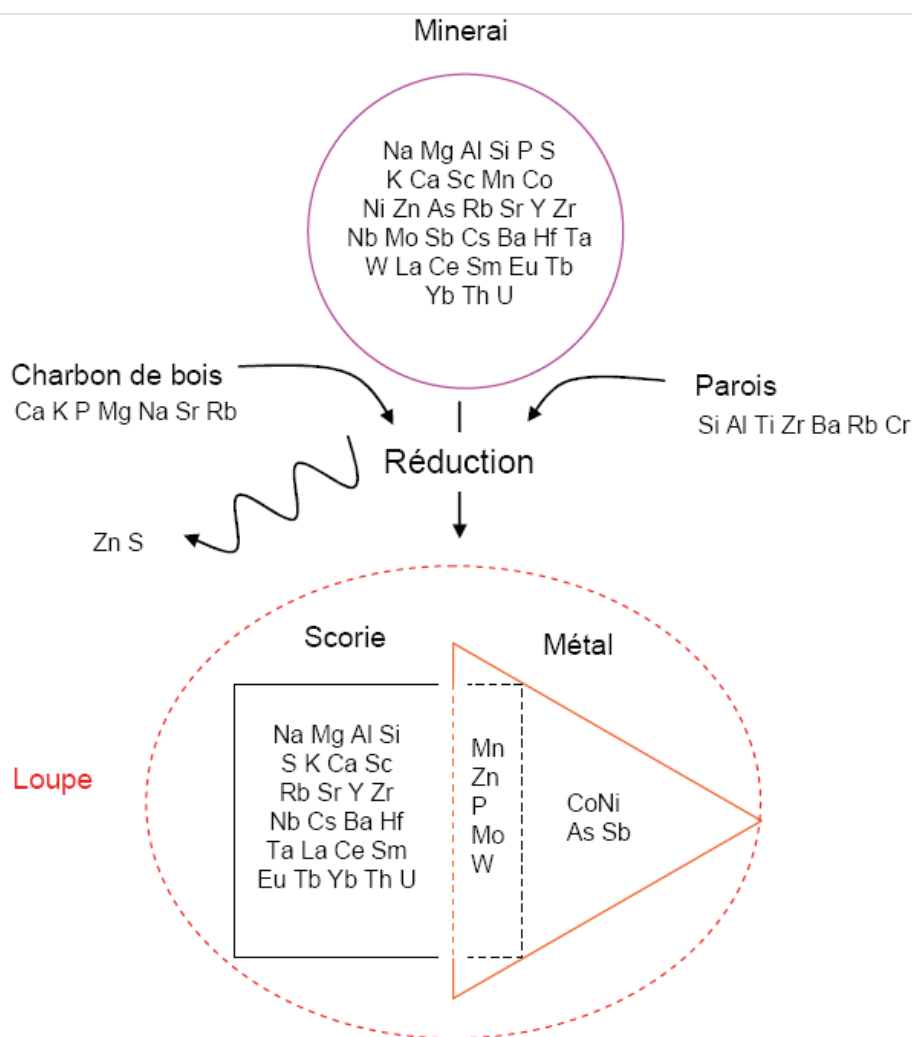
<sup>17</sup> Il sera donc indispensable de discriminer les procédés d'élaboration dans certains cas d'étude. La méthode permettant de déterminer la filière à l'origine de l'objet sera détaillée dans le Chapitre II. Celle-ci a été établie à partir de l'analyse des inclusions par Dillmann & L'Héritier (2007).



**Figure I.4 – Deux types d'inclusions issues du procédé direct. (a) : inclusions contenant des dendrites de wüstite dans une matrice fayalitique. (b) : inclusions vitreuses contenant une faible teneur en FeO (Dillmann & L'Héritier, 2007)**

#### I.6. BILAN POUR LE PROCEDE DIRECT

La Figure I.5 donne un bilan du comportement des éléments et des risques de pollution par le charbon de bois et les parois lors de l'étape de réduction du procédé direct. Ces résultats sont déduits des données de la littérature ainsi que de l'étude d'échantillons issus de trois réductions expérimentales (Desaulty, 2008).



**Figure I.5 – Comportement des éléments et risques de pollution par les cendres du charbon de bois et les parois lors de l'étape de réduction du procédé direct (Desaulty, 2008)**

Certains éléments se logeront de préférence dans le métal (ex : Co, Ni) ou dans la scorie de la loupe (ex : Na, Mg, Y, Yb) constituant ainsi des marqueurs hérités du minéral. A partir de ces observations sur le comportement des éléments présents dans le système, il devient alors possible d'apprécier le lien de parenté entre les minerais, les scories et les inclusions dans l'objet pour le procédé direct. Dans ce qui suit, nous allons aborder les notions d'héritage chimique et de filiation du minéral aux inclusions dans les objets.

#### I.7. FILIATION CHIMIQUE DU MINÉRAI AUX INCLUSIONS POUR LE PROCÉDE DIRECT

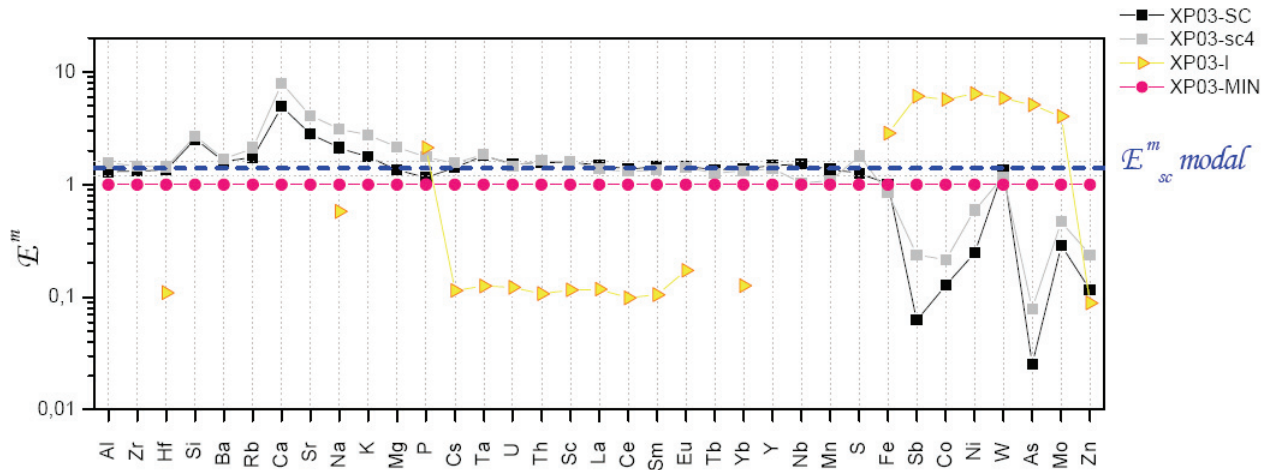
Le fait que l'oxyde de fer se réduise induit l'appauvrissement en fer et, en conséquence, l'enrichissement des oxydes non réduits présents du minéral à la scorie (et donc aux inclusions de réduction). De plus, le fait que ces oxydes ne sont pas réduits et passent en même proportion dans la scorie explique que, du minéral aux inclusions, les rapports de concentration de ces

éléments sont conservés. Il semble donc possible de calculer le rapport des concentrations du minéral aux inclusions de l'objet. Plusieurs travaux ont utilisé la notion d'héritage chimique du minéral. Nous allons voir, ci-dessous, que l'analyse combinée des minerais, des déchets de la réduction et des inclusions des objets archéologiques permet de suivre cet héritage du minéral aux inclusions et de remonter ainsi à l'origine d'un objet.

### *1.7.1. Conservation des rapports des composés non réduits du minéral à l'inclusion*

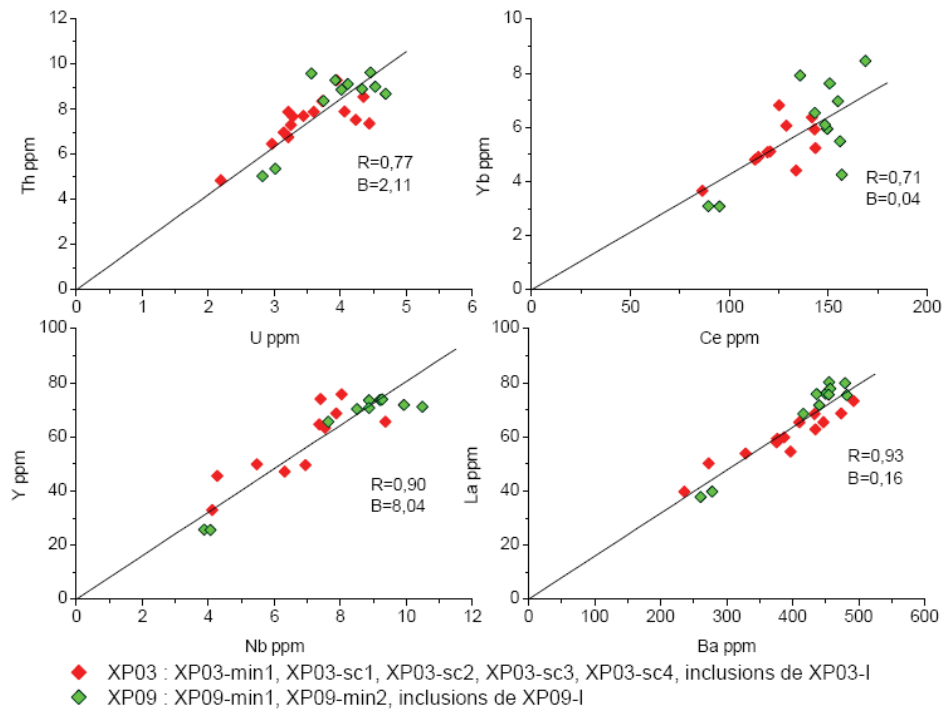
Afin de mettre en exergue le comportement des éléments lors du procédé direct et les éléments touchés par les différentes pollutions, Desaulty (2008) a normalisé les compositions des déchets et des produits (métal et inclusions) à celles des minerais (c'est-à-dire que les compositions sont divisées par celle du minéral) pour différentes expérimentations réalisées dans le cadre de sa thèse. Cette normalisation permet de définir deux facteurs d'enrichissement ( $E^m$ ) par rapport aux minerais :  $E^m_{sc}$ , facteur d'enrichissement de la scorie par rapport au minéral et  $E^m_l$ , facteur d'enrichissement de la matrice métallique de la loupe par rapport au minéral. Les résultats obtenus pour une expérimentation (XP03) sont illustrés dans la Figure I.6, à échelle logarithmique. Lorsque la courbe illustrant la composition des scories ou du métal se situe au dessus de la courbe du minéral (courbe rose :  $E^m=1$ ), cela signifie que le procédé entraîne un enrichissement de l'élément dans l'échantillon par rapport au minéral. Dans le cas contraire (c'est-à-dire :  $E^m<1$ ), cela signifie que le procédé entraîne un appauvrissement de l'élément dans l'échantillon par rapport au minéral. Ainsi, il apparaît qu'un certain nombre d'éléments sont enrichis dans la scorie ( $E^m_{sc}>1$ ) et appauvris dans le métal ( $E^m_l<<1$ ). L'auteur en déduit que ces éléments vont très majoritairement passer dans la scorie au cours de la réduction. Par conséquent, mais aussi en raison de la déplétion en Fe dans la scorie, les concentrations de ces éléments sont plus élevées dans la scorie. Pour ces éléments, un enrichissement modal  $E^m_{sc} \text{ modal}$  peut être défini comme étant l'enrichissement dans la scorie qui a le plus fort effectif. De cette manière, les éléments qui sont caractérisés par un facteur d'enrichissement proche de  $E^m_{sc} \text{ modal}$  peuvent être considérés comme non affectés par les phénomènes de pollution et présentant le même coefficient de répartition entre le métal et la scorie (par exemple Al, Zr, Hf, Ba, S, Eu, Yb, Y).





**Figure I.6 – Compositions des scories et du métal de la loupe normalisées à celle du minerai utilisé pour l'expérimentation XP03. Valeur du coefficient d'enrichissement modal ( $E_{sc}^m \text{ modal}$ ) (WDS, EDS, ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS) (tiré de Desauty, 2008)**

A partir de ces résultats, Desauty (2008), Desauty *et al.* (2008 ; 2009) ont mis en évidence que les rapports des éléments qui passent quasiment exclusivement dans la scorie ( $E_{sc}^m > 1$  et  $E_{sc}^m \ll 1$ ) et dont la teneur n'est pas modifiée par des pollutions extérieures ( $E_{sc}^m \sim E_{sc}^m \text{ modal}$ ) restent constants du minerai aux scories et ceci jusqu'aux inclusions de réduction de la loupe. Ce résultat montre que pour des minerais de composition proche mais réduits dans des systèmes différents (fourneau, charbon) les rapports d'éléments correctement choisis restent constants du minerai jusqu'à la loupe (Figure I.7).



**Figure 1.7 – Comparaison des rapports d'éléments du minerai jusqu'aux inclusions de la loupe pour deux expérimentations (XP09 et XP03) utilisant deux minerais du Pays de Bray réduits dans des conditions différentes (Desaulty, 2008)**

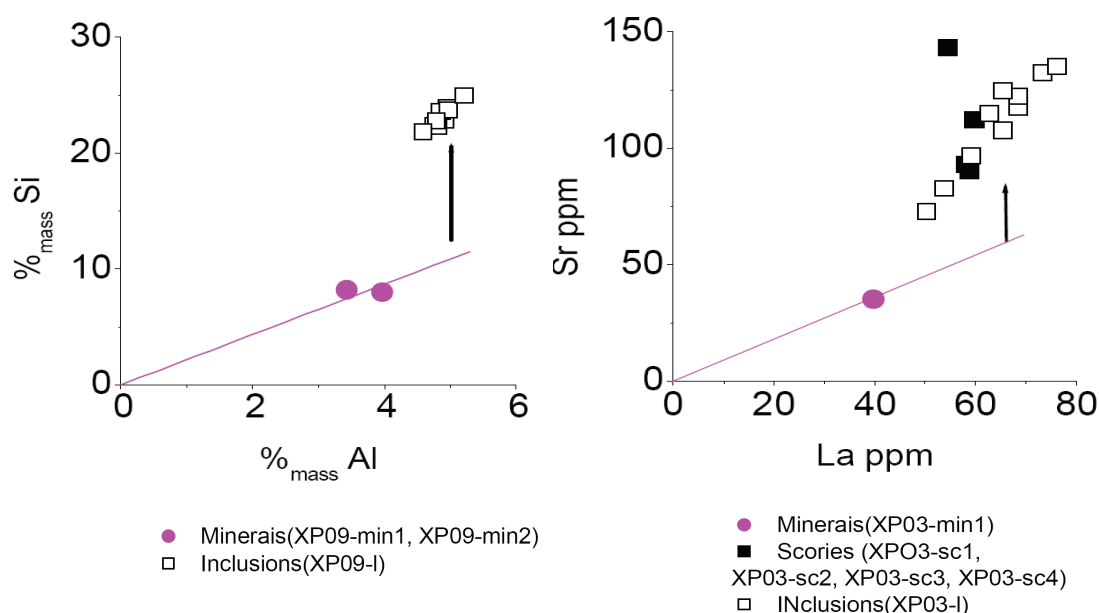
De la même manière, Coustures *et al.*, (2003) ont montré que pour le centre sidérurgique des Martys (Montagne Noire) certains composés du minerai utilisé pour la réduction se transmettent, avec un rapport constant de concentrations, du minerai, aux scories et ce, jusque dans les inclusions de scorie du produit.

Ces diverses études montrent l'utilité et la potentialité de l'analyse des inclusions pour les problématiques ayant trait à la provenance des objets. Néanmoins, comme nous allons le voir à présent, il existe dans certains cas des sources de variabilité des rapports des concentrations, d'une part pour les scories et les inclusions, et d'autre part, pour les inclusions uniquement. Il est donc nécessaire d'appréhender l'ensemble des facteurs qui peuvent venir fausser ces considérations (cendres de charbon de bois, parois, ajouts lors de la réduction, ajouts lors du forgeage). Ces écueils peuvent être évités en considérant à la fois les éléments non contaminés et les inclusions représentatives de la réduction du minerai.

### 1.7.2. Sources de variabilité des rapports des composés non réduits

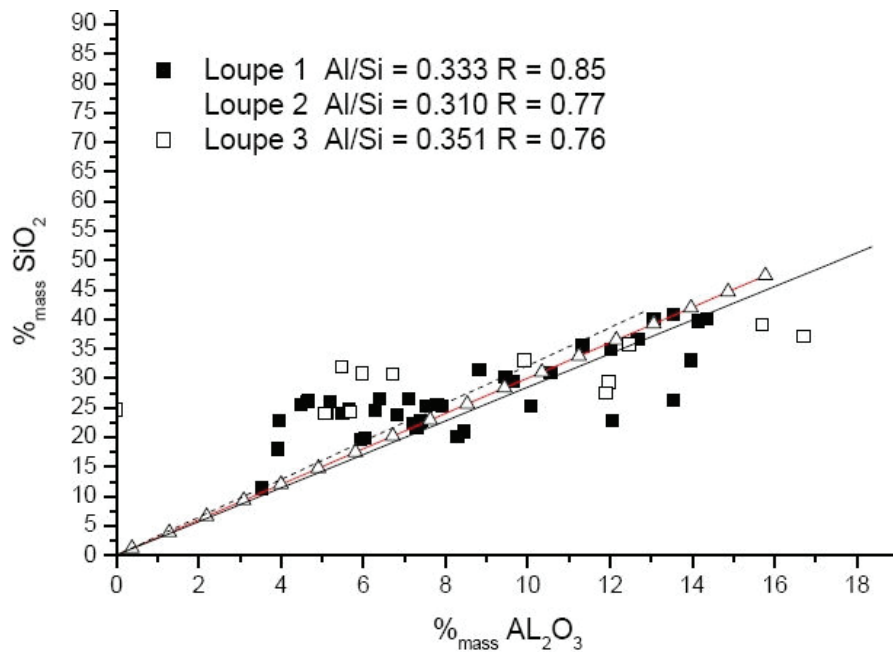
#### 1.7.2.1. Sources de variabilité communes aux scories et aux inclusions

Le rapport d'éléments non réduits, présents dans le minerai, ne sera pas constant du minerai aux scories (et donc aux inclusions) lorsque l'un des éléments a sa teneur modifiée par des phénomènes de pollution. La Figure I.8 présente deux exemples de rapports non constants du minerai jusqu'aux scories (Si/Al et Sr/La) en raison des pollutions engendrées par les cendres de charbon de bois. On voit que, tant pour les scories que les inclusions ces rapports sont significativement plus élevés que pour le minerai. Ces résultats sont issus de deux réductions expérimentales.



**Figure I.8 – Exemples de rapports d'éléments illustrant le phénomène de pollution lors de deux réductions expérimentales XP03 et XP09 (Desaulty, 2008).**

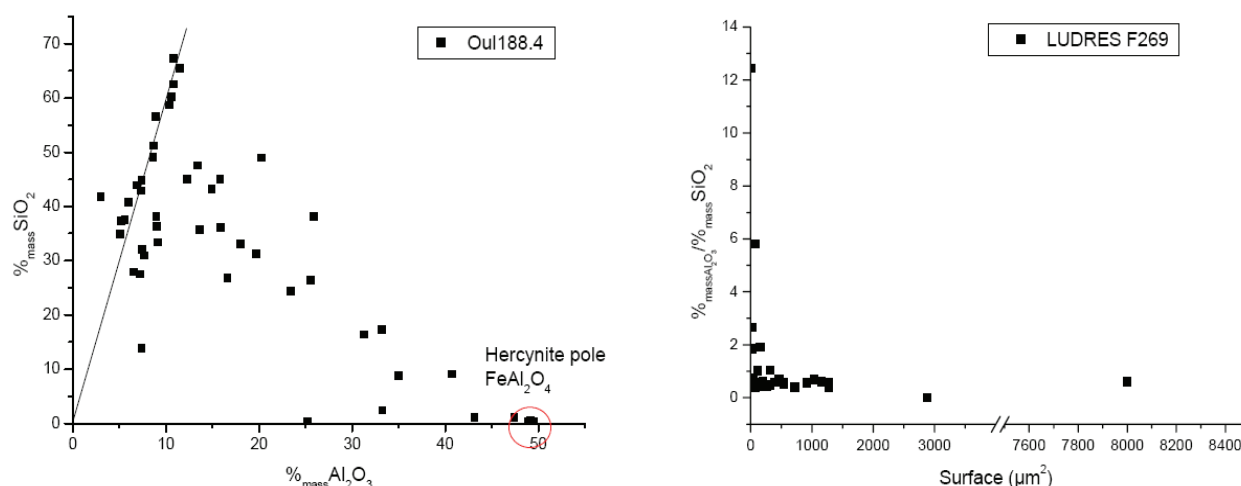
Les rapports de ces éléments ne seront donc pas caractéristiques de la signature du minerai dans l'objet. Toutefois, Dillmann & L'Héritier (2007) ont montré que ces derniers permettent de caractériser un atelier utilisant toujours le même type de minerai, fourneau, charbon et ajout éventuellement. Dans ce cas, les rapports de CNR présenteront, dans les inclusions des loupes, des rapports assez proches (Figure I.9).



**Figure I.9 – Teneurs en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans les inclusions d'objets ferreux issus de trois opérations de réduction expérimentales avec le même minerai (Dillmann & L'Héritier, 2007)**

#### I.7.2.2. Sources de variabilité propres aux inclusions

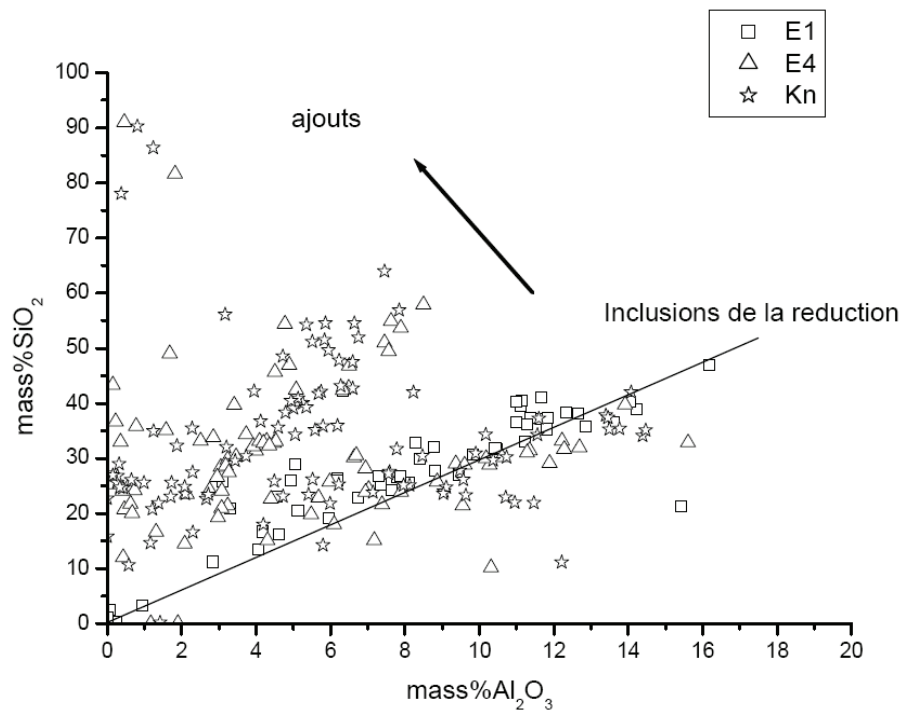
En plus des sources de variabilité liées à la pollution pendant la réduction, certains facteurs peuvent augmenter la dispersion des rapports élémentaires pour les inclusions. Le premier de ces facteurs est dû au fait que les inclusions de petites tailles peuvent être fragmentées (effet de concentration de certains éléments dit « effet de pépite »). La Figure I.10 illustre cet effet pour les inclusions d'un clou mis au jour sur le site des Oulches (cas de gauche) (Dillmann, 2006). On constate que la majorité des inclusions présentent un rapport  $\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3/\%_{\text{mass}}\text{SiO}_2$  constant mais aussi qu'un certain nombre, les inclusions de plus petites tailles, a des teneurs en oxyde d'aluminium plus élevées tendant ainsi vers une composition proche du pôle « hercynite » ( $\text{FeAl}_2\text{O}_4$ ). Le cas de droite, qui représente l'évolution du rapport  $\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3/\%_{\text{mass}}\text{SiO}_2$  en fonction de la taille de l'inclusion pour un autre échantillon archéologique (LUDRESF269), met en évidence le fait que ce rapport augmente en dessous d'une certaine taille de l'inclusion.



**Figure I.10 – (Gauche) : Composition des inclusions dans un clou du site des Oulches (EDS). (Droite) : Variation du rapport  $\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3 / \%_{\text{mass}}\text{SiO}_2$  en fonction de la taille des inclusions sur l'échantillon LUDRESF629 (tiré de Dillmann, 2006)**

Une autre source de variabilité pour les inclusions est liée au fait que, dans les traitements de post-réduction, certains ajouts spécifiques peuvent être apportés (sable, etc...). Les inclusions piégées dans le métal peuvent alors avoir deux origines différentes : celles correspondantes aux scories de réduction et celles liées à des ajouts effectués par le forgeron lors de la mise en forme de l'objet<sup>18</sup>. Dillmann & L'héritier (2007) ont observé que du métal issu de mêmes opérations de réduction expérimentales mais pour lesquelles des ajouts de sable ont été utilisés lors du forgeage, présentait des inclusions polluées en  $\text{SiO}_2$ . En effet, alors que certaines inclusions ont une composition qui conserve les rapports des CNR, un grand nombre d'entre elles ont des rapports qui se distinguent (Figure I.11). Plus l'objet sera travaillé, plus l'alignement caractéristique de la réduction s'avérera difficile à détecter. Ces inclusions ne pourront évidemment pas être utilisées pour pister la signature du minerai. Dans le cadre des études de provenance, il est ainsi indispensable de vérifier que les inclusions sont issues de l'étape de réduction.

<sup>18</sup> Notons que ces ajouts sont de nature variée, essentiellement constitués de grains de sable (donc de la silice), d'argile (silice, alumine, mais potentiellement d'autres éléments tels que potassium, magnésium, manganèse ou nickel), ou de scories pilées. Ils ont pour but non seulement de renforcer la cohésion de la masse de fer mais aussi d'éviter la réoxydation du métal lors du forgeage et la formation à sa surface d'une couche de calamine néfaste pour les soudures.



**Figure I.11 – Teneurs en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dans les inclusions d'objets ferreux (E1, E4, Kn) forgés avec ajouts et issus de trois opérations de réduction expérimentales (Dillmann & L'Héritier, 2007)**

En définitive, dans le but de remonter à l'origine d'un objet, il est essentiel, d'une part et de manière générale, de ne considérer que les éléments non affectés par la pollution et ceux qui se retrouvent quasiment exclusivement dans la scorie et donc les inclusions des objets, mais aussi, d'autre part, de distinguer les inclusions de réduction des inclusions d'ajouts dans les objets. La marche à suivre pour éviter l'ensemble de ces écueils sera décrite dans le Chapitre II.

A présent, nous allons passer en revue les études de provenance d'objets ferreux effectuées à ce jour.

## II. ÉTUDES DE PROVENANCE DES MATÉRIAUX FERREUX

Les minerais de fer provenant de formation géologique différente, leur composition permet de les discriminer. Au vu de ce qui a été évoqué précédemment, on peut penser qu'il est également possible de discriminer les scories et les objets issus de leur réduction. A partir de ce constat, un certain nombre d'études ont cherché à relier un objet ferreux à un minerai particulier, des scories, une région géologique ou un site archéologique en menant ainsi une

étude de provenance. Dans ce but, plusieurs types d'approches, qui seront passés en revue dans cette partie, ont été tentés à ce jour.

Pour commencer, nous verrons qu'un certain nombre d'études ont été réalisées à partir des éléments majeurs. Elles ont cherché à distinguer, soit des minerais, soit des scories, à partir de l'analyse des éléments majeurs uniquement et à tracer leur héritage chimique dans les inclusions des objets. Avec cette approche, certaines études basées sur une forte particularité chimique de certains minerais permettaient en effet d'espérer les caractériser dans les objets ou au moins les scories. Nous découvrirons, ensuite, qu'une série d'études se sont uniquement intéressées aux ensembles de scories, là encore essentiellement basées sur l'analyse des éléments majeurs, afin de distinguer leur origine.

Dans un deuxième temps, nous verrons que les études de provenance les plus récentes se sont orientées vers l'étude des éléments présents à l'état de traces permettant, ainsi, la considération d'un nombre plus important d'éléments. Certaines d'entre elles se sont intéressées à la composition de la matrice métallique. Ces études, qui restent peu courantes à ce jour, étudient ici non pas les éléments passant dans les inclusions mais ceux passant dans la matrice métallique. En revanche, d'autres études plus convaincantes se sont attachées à remonter à l'origine de l'objet en analysant les éléments traces dans les inclusions de scorie.

Enfin, nous passerons en revue une approche moins usitée et, jusqu'à présent, moins concluante qui consiste à examiner les rapports isotopiques.

## II.1. ETUDES SUR LES ELEMENTS MAJEURS DANS LES INCLUSIONS

### *II.1.1. Etudes visant à déterminer une provenance*

#### II.1.1.1. Au minerai

Certains minerais ont des particularités chimiques fortes permettant de les distinguer par la présence particulièrement importante d'un ou plusieurs éléments majeurs. Pour ces raisons en partie, certaines études ont cherché à distinguer ces minerais et à les tracer dans les objets uniquement à partir de l'analyse des éléments majeurs. Cette approche présente l'avantage de la simplicité relative des moyens d'analyse mais compte aussi des limites importantes.

Un de ces minerais très typés est la minette de Lorraine ou minerai oolithique Lorrain qui constitue la principale ressource ferrière de Lorraine. Il s'agit d'un minerai fortement typé du point de vue de sa composition, du fait de son ciment très calcique d'une part et d'un taux relativement élevé en phosphore (entre 1 et 3 %<sub>mass</sub> de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub><sup>19</sup>) d'autre part. La part relative

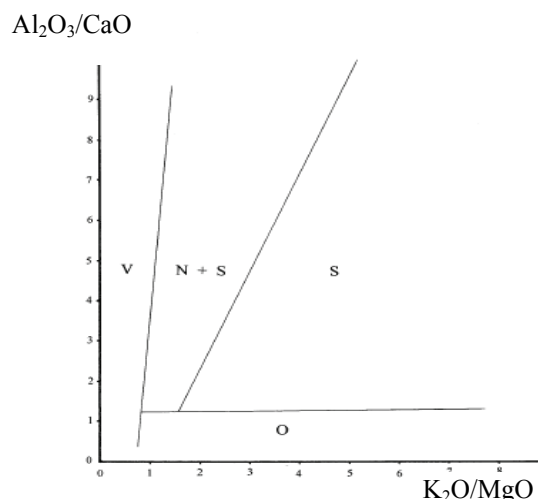
---

<sup>19</sup> Nous verrons plus avant dans ce travail, que cette teneur en phosphore n'est, finalement, pas si élevée (par exemple, pour les minerais et scories du Pays de Bray qui n'est pas considéré comme une région à minerai très typé du point de vue de sa teneur en phosphore, on retrouve des teneurs proches en P à celles des échantillons de la Lorraine Cf. Desaulty (2008)). Il apparaît donc que la part des choses devra être faite, dans le futur, sur ces considérations.

d'argile présente dans la gangue du minerai constitue également une particularité de la minette avec une relativement forte teneur en aluminium. Marc Leroy, dans ses travaux de thèse, a étudié l'utilisation des ressources minières locales dans la Lorraine antique et médiévale (Leroy 1997). Ce travail a distingué l'emploi de la minette lorraine et du minerai sidérolithique en s'appuyant sur l'indice de basicité  $\text{SiO}_2/\text{CaO}$ . Celui-ci, foncièrement différent pour ces deux minerais, représentait en effet un élément d'identification essentiel. Même si cette étude ne constitue pas une étude de provenance proprement dite, elle permet, en première approche de ce paragraphe, de mettre en évidence la possibilité de distinguer différents types de minerais à l'aide de l'analyse des éléments majeurs uniquement.

Une étude de Buchwald & Wivel (1998) se propose d'identifier plusieurs régions de production de Scandinavie (la Norvège, la Suède et le Danemark) à l'aide des éléments majeurs et mineurs ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ ). Pour cela, les auteurs déterminent, par spectrométrie EDS (pour *Energy Dispersive Spectrometry*), la composition en éléments majeurs de deux à cinq inclusions d'objets ferreux anciens provenant de ces différentes régions. Notons que les objets correspondent à différents stades du travail de post-réduction, à savoir de la loupe aux objets de forme élaborée (couteaux, épées, etc.). Les auteurs comparent les rapports formés par les éléments majeurs non réduits,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}/\text{MgO}$ , déterminés dans les inclusions des objets. Ainsi, les fers danois, produits avec un même minerai, auraient un rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  élevé ( $>5$ ). Les objets du sud de la Suède et de la Norvège auraient, quant à eux, un rapport inférieur à 5,5, sans qu'il soit possible de les différencier. En revanche, la comparaison des rapports  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  et  $\text{K}_2\text{O}/\text{MgO}$ , ainsi que la considération des teneurs absolues en  $\text{P}_2\text{O}_5$  permet de différencier les trois zones géographiques (Figure I.12). Pour autant, il demeure difficile de distinguer clairement les objets norvégiens des objets suédois. Les auteurs ont alors recours aux teneurs en  $\text{V}_2\text{O}_5$ , plus élevées dans les inclusions des objets suédois ( $>0,1\%_{\text{mass}}$ ) que dans les objets norvégiens. Cependant, cette assertion semble trop hasardeuse. Au regard des résultats fournis dans l'article, seuls deux objets suédois sur huit contiennent de l'oxyde de vanadium ( $0,18\%_{\text{mass}}$ ). On peut donc considérer qu'il n'est pas possible de discriminer distinctement les signatures de la Suède et de la Norvège.





**Figure I.12 – Rapports  $Al_2O_3/CaO$  et  $K_2O/MgO$  dans les inclusions d'objets provenant de l'est du Danemark (O), de l'ouest du Danemark (V), de la Norvège (N) et de la Suède (S) (Buchwald & Wivel, 1998)**

A la lumière de ce qui vient d'être soulevé, plusieurs remarques s'imposent. L'analyse d'aussi peu d'inclusions (2 à 5) au sein d'un même objet ne peut être concluante. En effet, nous avons mentionné dans le § I.7.2, la possibilité d'une dispersion importante de la composition en éléments majeurs dans les inclusions, mise en évidence par Dillmann & L'Héritier (2007). La composition moyenne effectuée par les auteurs pourrait, par conséquent, ne pas être représentative de la teneur macroscopique de la scorie dans l'objet. De plus, les auteurs ne tiennent pas compte de la présence éventuelle d'inclusions de forge dans le métal. Or, ce point est essentiel d'autant plus qu'une partie des objets étudiés ont fait l'objet d'un travail poussé d'élaboration.

Par cette étude sur l'identification chimique des zones de production de Scandinavie, les auteurs montrent, avant tout, que des régions de production différenciables d'un point de vue géologique<sup>20</sup> peuvent être caractérisées en utilisant les teneurs et surtout les rapports d'éléments majeurs. A partir de ces résultats, Høst-Madsen & Buchwald (1999) vont déterminer la provenance de fines barres de fer mises au jour sur le site de production de Snorup au Danemark. Ils caractérisent la signature chimique du site de Snorup à partir d'analyses des éléments majeurs effectuées sur les minerais, les scories et les inclusions de loupes retrouvés sur le site. En comparant les teneurs absolues en certains éléments et le rapport  $SiO_2/Al_2O_3$ , les auteurs attribuent deux origines différentes aux barres de fer. Une seule barre aurait été effectivement produite sur le site de Snorup, tandis que le reste proviendrait de

<sup>20</sup> Si la signature des échantillons du Danemark se différencie clairement des échantillons suédois et norvégiens, c'est grâce à la composition particulière du minerai due à la moraine qui recouvre le pays (Buchwald & Wivel, 1998).

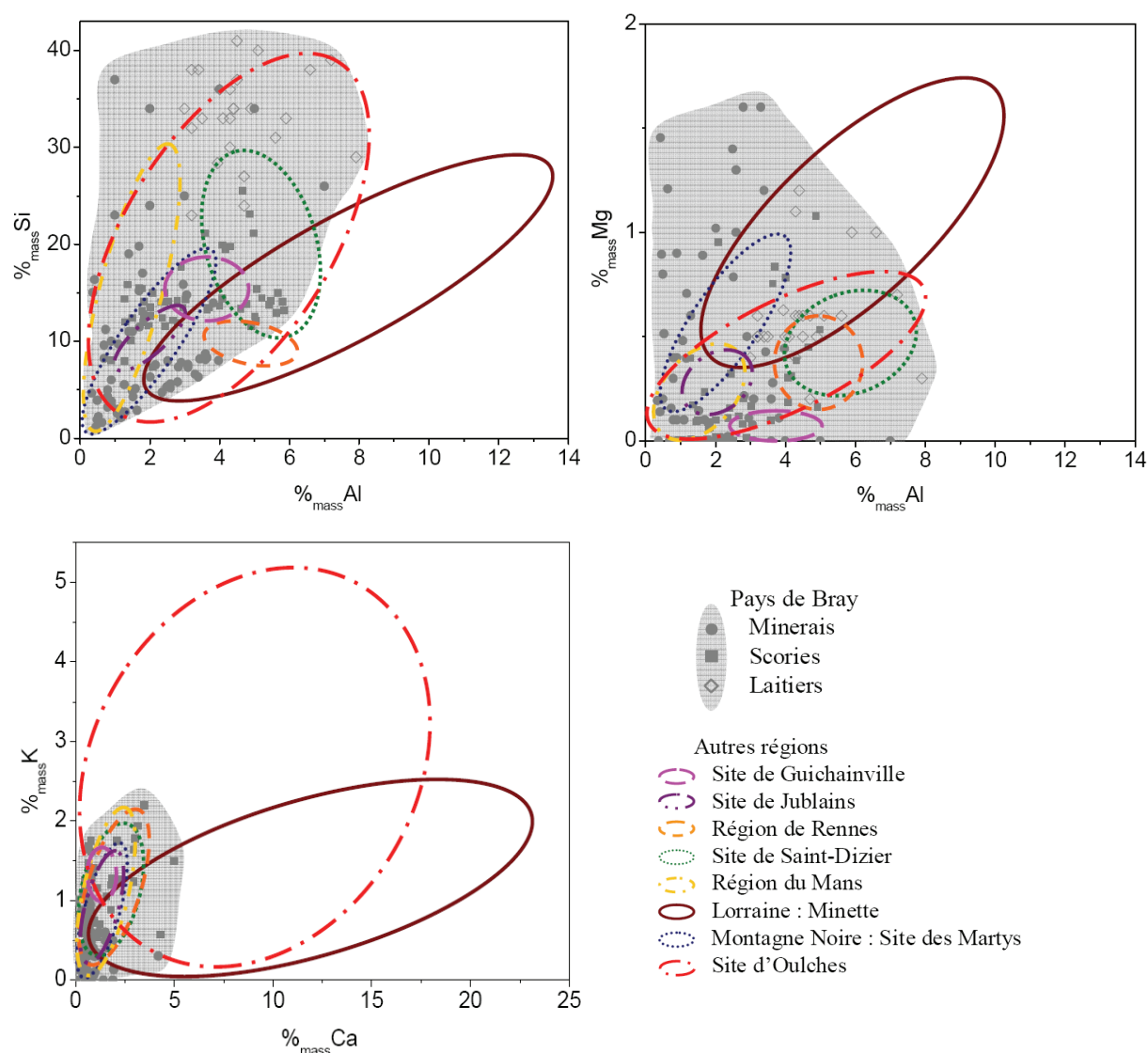
Norvège<sup>21</sup>. Des observations métallographiques viennent appuyer ces résultats. On regrettera que seules les teneurs absolues élémentaires et les résultats du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  soient présentés alors que la comparaison d'autres rapports aurait permis de conforter les conclusions de la démonstration.

*In fine*, les études précédentes appellent les remarques suivantes :

1. Nous avons montré que, pour des minerais très typés (minette lorraine, minerais du Danemark), il est possible de séparer chimiquement certaines régions entre elles et de distinguer des compositions élémentaires en considérant uniquement les rapports en éléments majeurs, et ceci, même s'ils risquent d'être pollués.
2. Cependant, ce n'est malheureusement pas le cas de la plupart des minerais de fer. De tels résultats sont ainsi obtenus pour les cas les plus favorables. A l'échelle de l'étude de Buchwald & Wivel (1998), on remarque en effet la difficulté de distinguer nettement les signatures de la Norvège et de la Suède. Dans ses travaux de thèse, Desaulty (2008) a montré que, pour de nombreuses régions, la dispersion des rapports des éléments majeurs peut être telle qu'il soit impossible de baser une quelconque distinction de provenance (Figure I.13). Ces rapports deviennent alors peu sélectifs. De plus, lorsque les minerais sont moins typés, les teneurs en certains éléments majeurs seront plus faibles. Ce faisant, les teneurs élevées présentes dans les scories seront peu caractéristiques puisque celles-ci peuvent être causées par l'apport au système des cendres de charbon de bois ou d'ajouts.
3. Dans ce cas, les rapports des éléments majeurs ne permettent pas, soit en raison de la variabilité de la composition du minerai utilisé ou de pollutions extérieures très diverses, de caractériser une région. Il devient donc impossible de distinguer les minerais entre eux par les éléments majeurs. L'étude des éléments traces, comme nous le verrons ultérieurement, semble alors indispensable.

---

<sup>21</sup> Le même type de barres de fer a été mis au jour sur le site de Oppland en Norvège. Les auteurs comparent ainsi les signatures inclusionnaires de ces barres norvégiennes à celles retrouvées sur le site de Snorup.



**Figure I.13 – Comparaison de quelques teneurs et rapports d'éléments majeurs dans les échantillons issus de différentes régions. Mise en évidence de la dispersion de certains rapports élémentaires (Desaulty et al., 2009)**

#### II.1.1.2. Aux scories

Paynter (2006) décide de pallier les problèmes engendrés par la pollution lors de la réduction en étudiant la composition de scories pour caractériser des régions géologiques. Celle-ci est en effet représentative de la composition du minerai ainsi que des apports extérieurs au système (charbon de bois, paroi, etc.). Ainsi, il caractérise une région géologique à partir de la composition des scories et non celle des minerais. De cette manière, il tente de déterminer la provenance de « Currency bars » en fer, datées de l'Âge du fer, et provenant de trois dépôts en Angleterre : Beckford (Hereford et Worcestershire), Gretton (Northamptonshire) et Danebury (Dorset). Leurs inclusions avaient été analysées par Hedges & Salter (1979). Il n'avait alors pas été possible d'identifier l'origine des barres. L'approche de Paynter consiste donc à

comparer les compositions de scories de réduction à celles des inclusions des « Currency bars ». Les scories considérées sont issues de sites de différentes régions géologiques de l'Angleterre.

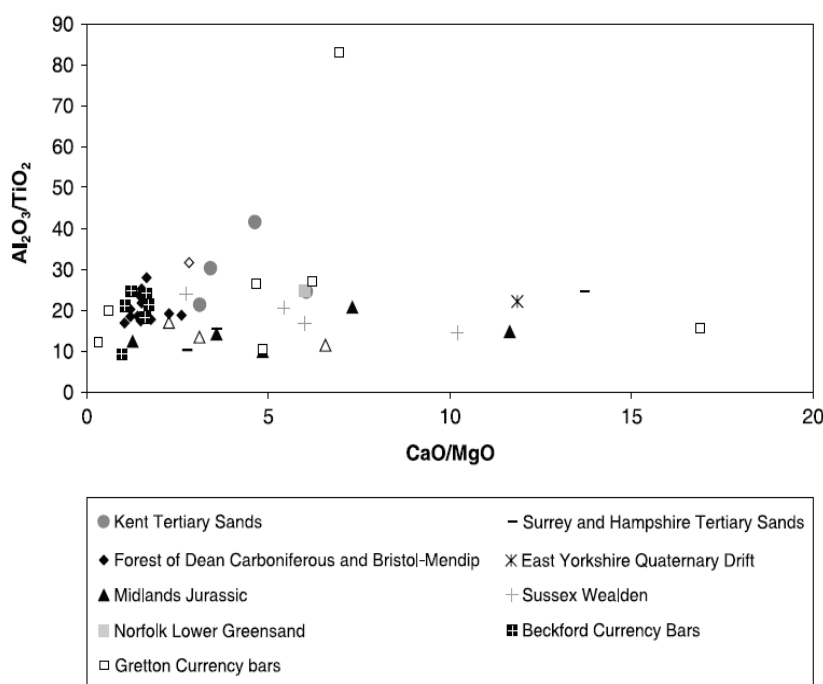
Pour traiter ces résultats, Paynter a procédé de la manière suivante :

Dans un premier temps, il considère les teneurs élémentaires en  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$  et  $\text{FeO}$ , obtenues par EDS, dans les scories. A partir de ces données élémentaires, il démontre que sept groupes de scories sont identifiables en considérant les rapports élémentaires  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}/\text{TiO}_2$  et  $\text{MgO}/\text{CaO}$ . Il tente ensuite, à partir de ces caractéristiques de composition et tenant compte des pollutions apportées par les contaminants lors de la réduction, de mettre en lien les groupes de scories avec des sources de minerais. De cette manière, il identifie les exploitations de minerais qui semblent avoir été utilisées.

Pour déterminer la provenance des barres de fer, l'auteur remarque qu'il n'est pas possible de comparer de manière absolue les teneurs élémentaires présentes dans les inclusions à celles des scories. En effet, les concentrations en  $\text{FeO}$  dans les inclusions peuvent varier énormément au sein d'un même objet (Buchwald & Wivel, 1998). De plus, les inclusions peuvent être enrichies en phosphore en comparaison des scories de réduction (Høst-Madsen & Buchwald, 1999)<sup>22</sup>. L'étude consiste donc à effectuer deux types de comparaisons. Une première comparaison porte sur les teneurs élémentaires absolues. En ce cas, des différences de composition suffisamment significatives permettent de tirer des conclusions. Une deuxième comparaison concerne les rapports élémentaires en éléments majeurs et mineurs afin de pallier les effets de rendement et de dilution pendant l'opération de réduction (Figure I.14).

Les résultats ont permis de dégager la provenance liée aux « Currency bars » de Beckford. Les teneurs très faibles en  $\text{P}_2\text{O}_5$  (~1000 ppm) ne sont pas incompatibles avec celles des scories des sites de la région « Forest of Dean Carboniferous and Bristol-Mendip » (<5000 ppm). Ces barres de fer n'auraient, en effet, vraisemblablement pas été produites à partir d'un minerai riche en cet élément. Cette provenance vraisemblable est confirmée par la comparaison des rapports élémentaires  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  et  $\text{MgO}/\text{CaO}$  (Figure I.14). Concernant les barres de Gretton, il n'est pas possible d'apporter des résultats concluants sur leur provenance. Les rapports élémentaires sont trop dispersés pour permettre un quelconque rapprochement à l'une des régions potentiellement productrices. D'autres analyses portant sur un nombre plus conséquent de sites seraient indispensables.

<sup>22</sup> A ce sujet, on pourra également se reporter aux travaux de Vega, *et al.* (2002). Vega, E., P. Dillmann & P. Fluzin (2002), *Contribution à l'étude du fer phosphoreux en sidérurgie ancienne*. La revue d'Archéométrie. 26: p. 197-208.



**Figure I.14 – Comparaison des rapports élémentaires  $Al_2O_3/TiO_2$  et  $CaO/MgO$  dans les scories et les inclusions des «Currency bars» de Beckford (Herefordshire) et de Gretton (Northamptonshire) (Paynter, 2006)**

Outre le fait que les rapports considérés par l'auteur ne sont pas toujours justifiés ( $P_2O_5/MnO$ ), nous souhaitons avant tout mettre en avant deux aspects essentiels de sa démarche :

- L'auteur ne compare pas de manière absolue les teneurs en phosphore mais tire des conclusions à partir de l'absence ou de la présence de cet élément dans les échantillons.
- L'étude a permis d'établir des groupes de provenance pour des scories d'origine différente. Ces résultats traduisent la possibilité, du point de vue inclusionnaire, d'établir des distinctions à partir des éléments majeurs pour des corpus d'objets homogènes. Cependant, la signature élémentaire de scories obtenues avec un même minerai dans deux centres de production différents variera de manière plus ou moins significative en fonction des conditions de l'opération de réduction (paroi du fourneau, conduite du four, charbon de bois,...). Il est donc possible d'isoler plusieurs groupes de scories obtenues à partir d'un même minerai ou de minerais dont la composition est proche. L'étude de Paynter (2006) n'autorise donc pas de relier les différents groupes de scories à une provenance régionale particulière. Notons que l'auteur tente néanmoins d'associer les minerais utilisés dans les régions géologiques avec les groupes de scories. Les interprétations qui ont été faites restent tout à fait hypothétiques et doivent donc être considérées avec prudence. Cette démarche ne peut apporter des conclusions satisfaisantes sur la provenance des objets.

En définitive, l'étude de Paynter (2006) confirme la difficulté d'établir une filiation entre les minerais et les scories du fait de la forte influence des différentes contaminations (parois,

charbon, ajout) sur la composition des scories (et donc des inclusions). Elle semble également montrer, au même titre que l'étude de Buchwald, que la seule analyse des éléments majeurs considérés ne peut apporter suffisamment d'informations pour conclure sur la provenance de certains objets. Ce constat confirme la nécessité de s'intéresser à la composition d'autres éléments pour permettre d'identifier les régions et les distinguer les uns des autres. A ce titre, nous passerons en revue les études faisant appel aux éléments traces.

Avant cela, nous allons confirmer que l'analyse des éléments majeurs et la comparaison de leur rapport, si elle ne permet pas de remonter à l'origine d'un objet, autorise, en revanche, d'exclure des échantillons d'une origine différente dans les cas très favorables d'une part et de regrouper des échantillons par types d'autre part.

### *II.1.2. Etudes visant à faire des groupes de provenance sans déterminer une provenance*

Rappelons que les études de Dillmann & L'Héritier (2007) ont permis de montrer que les rapports d'éléments majeurs sont utiles pour signer un atelier ou un groupe d'ateliers utilisant toujours le même minerai dans les mêmes conditions (température, quantité de charbon...). Certains travaux se sont appuyés sur ce principe pour créer des groupes de provenance d'objets, à l'échelle d'un système de réduction. On citera, entre autres, les travaux de L'Héritier (2007) sur l'approvisionnement en fer des cathédrales de Troyes et de Rouen, ceux de Pagès *et al.* (2008) sur les réseaux de production du fer antique en méditerranée et aussi les travaux de Berranger (2009) sur l'organisation des systèmes de production sidérurgiques durant les deux âges du Fer en France.

Pagès (2009) a tenté de différencier des groupes de provenance, à l'aide de l'analyse inclusionnaire, dans les loupes employées dans la fabrication de demi-produits. L'auteur s'est intéressé aux épaves des Saintes-Maries-de-la-Mer qui illustrent la circulation maritime des demi-produits entre la Méditerranée et le Rhône au début du Haut-Empire. Des demi-produits typologiquement semblables (Bagaud 2) aux demi-produits précédemment cités ont été associés à son étude. Le raisonnement s'est appuyé sur une moyenne pondérée (indiquée par le caractère \*) d'une cinquantaine de mesures inclusionnaires au minimum et ceci, pour vingt-et-une barres de fer. Des groupes de loupes peuvent être isolés à partir du rapport  $\%_{\text{mass}}\text{MgO}^*/\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3^*$  ainsi que des teneurs  $\%_{\text{mass}}\text{P}_2\text{O}_5^*$  et  $\%_{\text{mass}}\text{MnO}^*$ . Quatre groupes majeurs d'échantillons sont mis en évidence : un groupe qui ne contient aucun des éléments en quantité élevée, un groupe de composition élevée en  $\%_{\text{mass}}\text{P}_2\text{O}_5^*$ , un avec une teneur importante en  $\%_{\text{mass}}\text{MnO}^*$  et un dernier ensemble de rapport  $\%_{\text{mass}}\text{MgO}^*/\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3^*$  élevé. Ces groupes sont clairement distincts les uns des autres ce qui semble témoigner de l'utilisation de minerais caractéristiques.

Pour son étude, Berranger (2009) a utilisé les rapports d'éléments majeurs  $\%_{\text{mass}}\text{P}_2\text{O}_5/\%_{\text{mass}}\text{MnO}$ ,  $\%_{\text{mass}}\text{K}_2\text{O}/\%_{\text{mass}}\text{CaO}$  et  $\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3/\%_{\text{mass}}\text{SiO}_2$  afin de restituer la chaîne opératoire de production de demi-produits : des barres à douille (BAD1) réparties dans le Bassin parisien ainsi que des produits métalliques provenant de trois sites d'Aix-en-Provence. Nous ne présenterons ici que l'exemple des barres à douille. Les résultats sur la confrontation des rapports élémentaires révèlent certes, une diversité dans les compositions chimiques du corpus de barres à douille étudiées (27 exemplaires), mais aussi la formation de groupes rassemblant des échantillons aux caractéristiques chimiques suffisamment proches pour avancer l'hypothèse d'une origine commune (Figure I.15). Aussi, une provenance identique peut être envisagée pour les barres au sein des groupes 1a à 1e et 2a à 2c (voir notation sur la figure). Notons que les teneurs en  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{MnO}$  permettent également de soutenir cette hypothèse. Ce résultat est intéressant car les barres de ces groupes sont issues d'atelier de forge ou de sanctuaires différents, à l'exception de deux sites (groupe 2a, 1a et 1d). Notons que deux barres issues du sanctuaire d'Estrées-Saint-Denis (ESD Fe.19 et ESD Fe.35) ont été obtenues par l'assemblage de masses de métal distinctes. Les résultats obtenus à partir des teneurs en  $\text{P}_2\text{O}_5$  et  $\text{MnO}$  et des rapports élémentaires, qui sont comparables, semblent révéler leur obtention au sein d'un même atelier de fabrication de demi-produits.

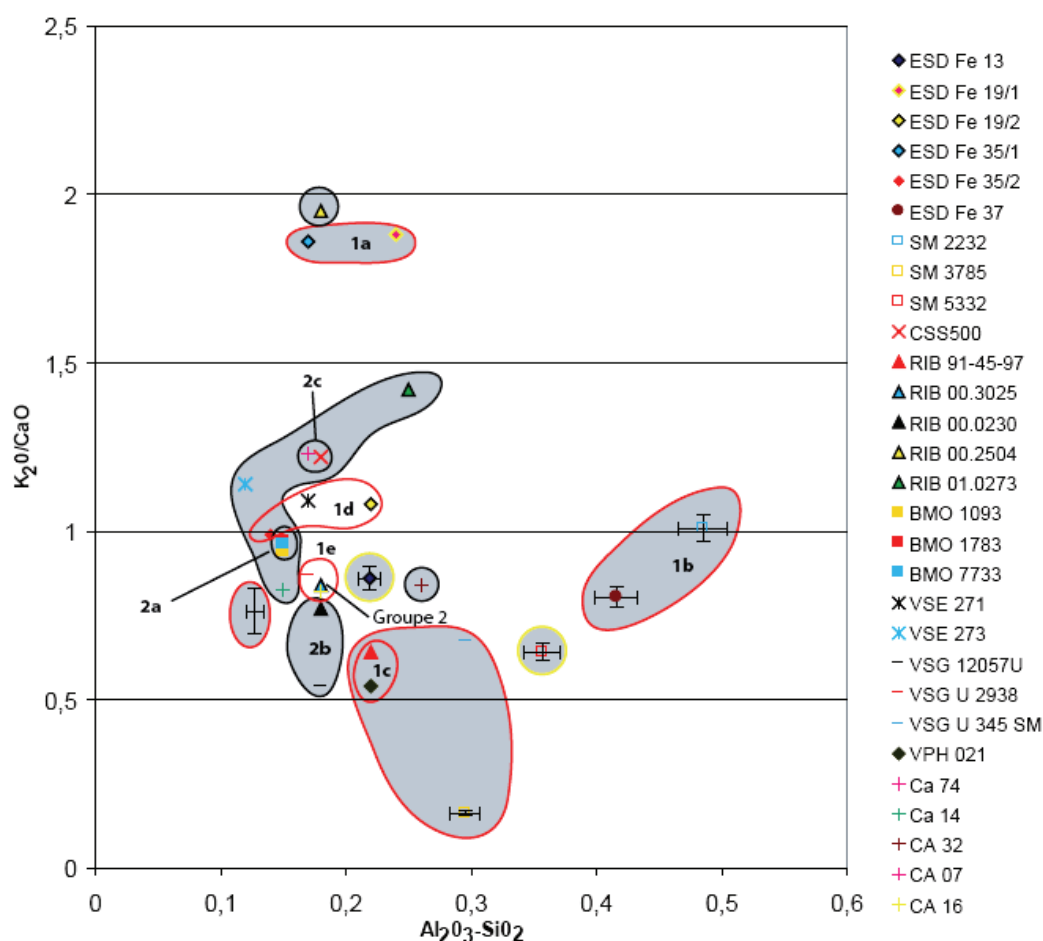
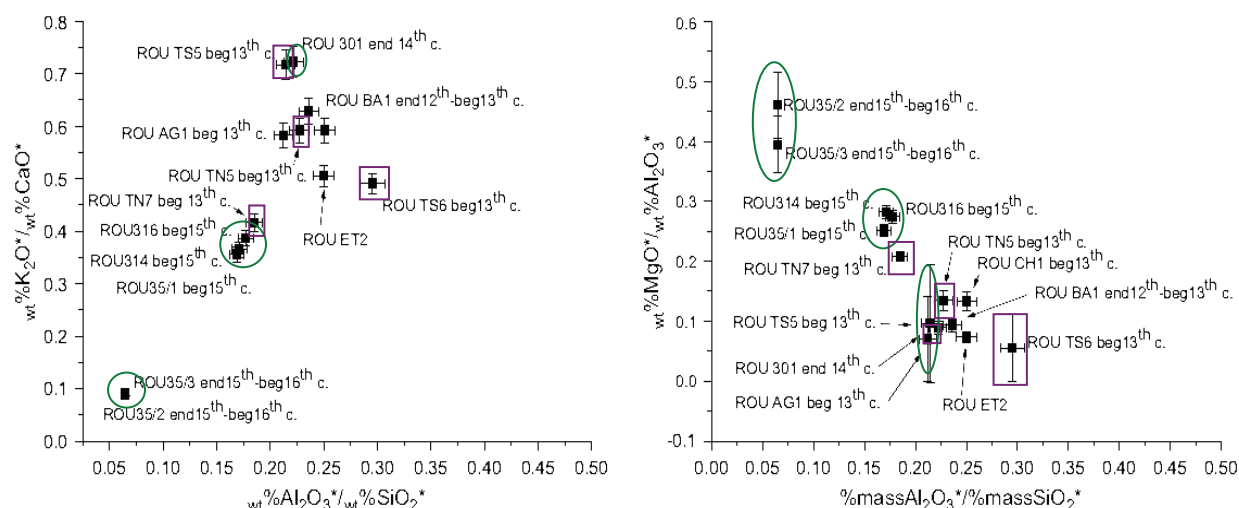


Figure I.15 – Mise en évidence par la comparaison des rapports  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  et  $\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$  de différents groupes d'inclusions de barres à douille BAD1 (Berranger, 2009)

Enfin, L'Héritier (2007) et Dillmann & L'héritier (2007) ont étudié la variabilité des sources d'approvisionnement pour les fers employés, entre autres, dans la cathédrale de Rouen. Les rapports des composés tels que  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{CaO}$  constituant la signature des échantillons rendent compte de l'existence de plusieurs groupes d'échantillons. De cette manière, les auteurs concluent à la mise en œuvre de fers d'origine distincte. Par exemple, trois groupes constitués d'attaches de statue se détachent de manière très nette permettant ainsi de reconnaître trois phases de construction. Ces fers correspondent à une attache datée de la fin du XIV<sup>e</sup> siècle (ROU 301), trois du début du XV<sup>e</sup> siècle (ROU 316, 314 et 35/1) et enfin deux attaches issues de la tour sud et qui correspondent à la fin du XV<sup>e</sup> siècle. Les résultats, présentés dans la Figure I.16, mettent en évidence la formation de trois groupes homogènes liés probablement à une origine commune pour le fer mis en œuvre lors d'une même phase de construction mais aussi à des sources d'approvisionnement qui ont varié au cours du temps (cercles verts dans la figure). Au contraire, pour les agrafes issues du triforium de la cathédrale (ROU TS5, TS6, TN6, TN5) (XIII<sup>e</sup> siècle) les rapports élémentaires sont nettement distincts sous-entendant des origines différentes pour ces fers (rectangles violets dans la figure).



**Figure I.16 – Mise en évidence par la comparaison des rapports des éléments majeurs  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{CaO}$  de provenances différentes pour les fers de construction de la cathédrale de Rouen (Dillmann & L'Héritier, 2007)**

## II.2. ETUDES SUR LES ELEMENTS TRACES POUR LA PROVENANCE

Afin d'augmenter le nombre d'éléments susceptibles de donner des indications sur la signature du minerai, les études de provenance se sont également orientées vers l'étude des éléments présents à l'état de traces.



### II.2.1. Dans le métal

Une équipe de recherche suisse (Devos *et al.*, 2000) s'est intéressée à la matrice métallique des objets plutôt qu'à celle des inclusions. Cependant, cette approche ne permet pas l'analyse d'un nombre suffisamment important d'éléments, car nous avons vu que peu d'entre eux passent dans le métal pour le procédé direct (voir § I.5.1.1). L'étude se limite donc à comparer deux rapports d'éléments traces (Cu/As, Co/Ni). Notons que ces derniers n'ont pas permis de distinguer efficacement les échantillons de différentes provenances. De plus, le choix de considérer les éléments As et Ni est discutable. Des études ont en effet montré leur distribution assez hétérogène au sein du métal (Grolimund *et al.*, 2004). Pour déterminer la concentration en ces éléments, il est donc indispensable d'effectuer une analyse macroscopique. Une taille d'ablation de cent micromètres environ a été utilisée dans cette étude. Se pose également la question de la migration de ces éléments au sein du métal et de leur concentration le long des lignes de soudure. Différents travaux réalisés sur le forgeage ont, en effet, mis en évidence ces phénomènes (Tylecote, 1990 ; Grolimund *et al.*, 2004). La conservation de ces rapports au sein du métal devrait être investiguée pour des objets ayant subi un travail de forgeage important.

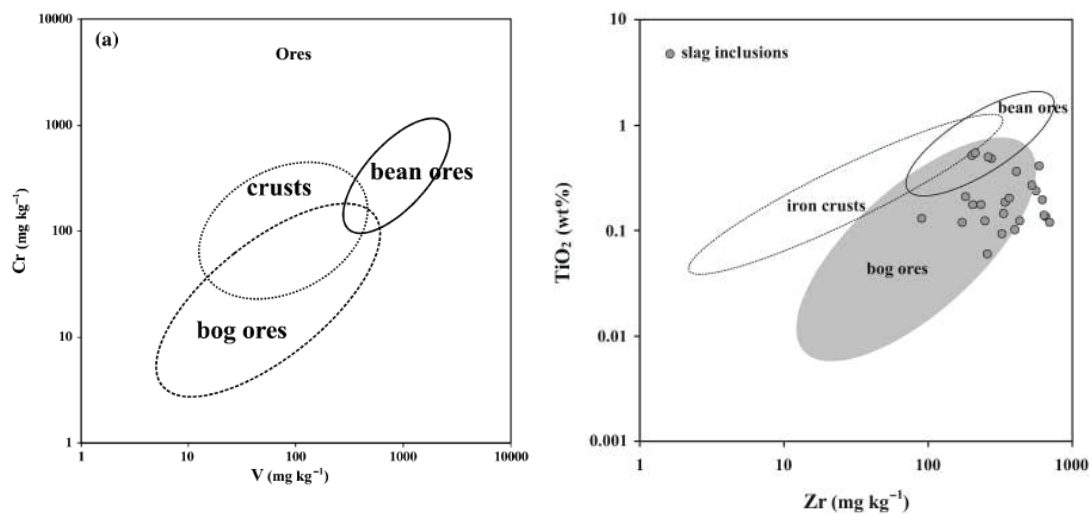
Cette étude rend compte de la difficulté de tracer l'héritage chimique du minerai dans le métal des objets décrivant ainsi une approche peut concluante à ce jour pour examiner la provenance d'un objet. Une majorité d'études basées sur l'analyse des éléments traces lui ont préféré l'analyse inclusionnaire. Nous allons les détailler dans le paragraphe suivant.

### II.2.2. Dans les inclusions

Schwab *et al.* (2006) propose de déterminer les sources de minerais utilisés à la fabrication d'objets retrouvés dans l'*oppidum* celtique de Manching, dans le sud de la Bavière (Allemagne). Ces objets correspondent à des couteaux, des pointes de flèche, des lances, etc. Les minerais, potentiellement à l'origine des objets d'après l'archéologie, sont de trois catégories : « bog ores », « bean ores » et « crusts ». Plusieurs approches ont été utilisées pour cette étude de provenance.

Les inclusions des objets (dix à vingt inclusions par objet) ont été analysées en EPMA (pour *Electron Probe Micro Analysis*). Pour les analyses des échantillons de minerais, les techniques analytiques employées ont été la spectrométrie dispersive à longueur d'onde (WDS pour *Wavelength Dispersive Spectroscopy*), la spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif (ICP-AES pour *Inductive Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*) et la spectrométrie d'absorption atomique (AAS pour *Atomic-Absorption Spectroscopy*). Les auteurs décident de comparer les éléments mineurs et traces quantifiés dans les minerais et les inclusions des objets ( $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrO}$ ). Une première interprétation des résultats est apportée à partir des teneurs en Cr et V. Les « bean ores » et les « crusts », ainsi que les scories issues de ces minerais, sont caractérisés par des teneurs élevées en ces éléments

(Figure I.17, Gauche). Au contraire, celles-ci sont faibles dans les « bog ores » et leurs scories. Dans les inclusions des objets, ces teneurs sont également faibles, généralement en deçà de la limite de détection. Ces teneurs particulièrement peu élevées semblent donc favoriser l'utilisation des « bog ores » et rejeter les autres minerais, particulièrement les « bean ores ». En outre, les auteurs indiquent que les teneurs élevées en Ba et Sr<sup>23</sup> dans les « bog ores » sont cohérentes avec celles détectées dans les inclusions des objets (BaO, SrO>5000 ppm). Ce résultat est confirmé par le rapport TiO<sub>2</sub>/Zr. En effet, la Figure I.17 (Droite) montre que les « bog ores » auraient pu être utilisés pour la majorité des objets.



**Figure I.17 – (Gauche) : Diagramme des teneurs Cr vs. V pour les différents types de minerais allemands. (Droite) : Diagramme des teneurs TiO<sub>2</sub> vs. Zr pour les différents types de minerais allemands**

Il ne semble pas évident, avec les données de cet article, de distinguer clairement les différentes sources de minerais. Notons que les auteurs ne considèrent que très peu d'éléments traces (Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, BaO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrO). Ceci est dû au choix, critiquable, de la technique analytique employée : l'EPMA. Ses limites de détection sont élevées (entre 0,005 % et 0,05%) et permettent uniquement l'analyse des teneurs élémentaires les plus importantes. La considération d'un nombre plus important d'éléments traces aurait pu permettre une meilleure distinction entre les signatures de minerais. L'emploi de techniques plus adaptées à l'analyse des éléments traces est indispensable à ce genre d'étude. De plus, les auteurs prennent en compte des éléments susceptibles d'être pollués tels que Ti, Zr, V. Les éventuelles pollutions en ces éléments ont de nombreuses fois été mises en avant dans ce travail (voir § 1.4.2).

Si Schwab *et al.* (2006) montrent que les compositions en éléments traces des inclusions contenues dans les échantillons de l'*oppidum* de Manching ne sont pas incompatibles avec l'utilisation du « bog ores », ils ne prouvent pas cette hypothétique provenance.

<sup>23</sup> Teneurs non précisées dans l'article.

Dans une autre étude, Coustures *et al.* (2003) proposent, pour les éléments traces, d'analyser les inclusions par la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif avec prélèvement par ablation laser (LA-ICP-MS), les minerais et les scories par ICP-MS. Ils confrontent les signatures chimiques de deux sites archéologiques de période Gallo-romaine : les Martys (Montagne Noire) et les Ferrys (Loiret). Leurs signatures chimiques sont caractérisées à l'aide d'échantillons de minerais, de scories et des inclusions d'objets mis au jour sur les sites. Les auteurs ne comparent pas les rapports d'éléments majeurs. Cependant, au vu des teneurs élémentaires consignées dans l'article, les échantillons de minerais et de scories semblent être proches du point de vue de la composition en éléments majeurs<sup>24</sup>. Il semble donc qu'il ne soit pas possible de les distinguer avec ces éléments. En revanche, les auteurs constituent des couples d'éléments traces pour caractériser les sites archéologiques (Ba/Sr, Rb/Cs, Hf/Zr, Th/Zr, Th/Hf, et La/Ce). C'est la forte corrélation de ces rapports de concentration à la fois dans les minerais, les scories et les inclusions des objets qui traduit et constitue les signatures de ces centres. Coustures *et al.* (2003) montrent que les signatures diffèrent alors entre les deux centres. Les auteurs soulignent l'importance d'analyser plusieurs échantillons issus de l'ensemble de la chaîne opératoire (minerai, scorie, inclusions) afin de caractériser les signatures chimiques et d'en évaluer la variabilité (Coustures *et al.*, 2006). En ce sens, on peut regretter que le nombre d'échantillons pour caractériser la signature du site des Ferrys soit trop insuffisant pour prétendre mettre en évidence cette variabilité (1 échantillon de minerai, 4 échantillons de scories).

Les provenances sont validées lorsque les rapports des éléments présents dans les inclusions des objets se placent sur les droites de corrélation représentant la signature chimique du centre sidérurgique considéré. En revanche, celles-ci sont rejetées lorsque qu'au moins un rapport n'est pas compatible. Coustures *et al.* (2006) attribuent de cette manière une provenance des Martys pour trois barres de fer romaines des épaves des Saintes-Marie-de-la-Mer (SM2-61, SM10-98-8 et SM9-98-50-82). Quatre des six rapports d'éléments traces caractérisant le site des Martys sont présentés dans la Figure I.18. L'étude de Coustures *et al.* (2006) valide, dans un premier temps, l'hypothèse de provenance du site des Martys pour ces trois barres de fer. Néanmoins, le minerai des Martys ayant été utilisé par d'autres centres sidérurgiques en Montagne Noire, les auteurs attribuent plus justement une provenance de la Montagne Noire de manière générale.

<sup>24</sup> Les teneurs en phosphore sont relativement faibles ( $P_2O_5 \sim 0,5\%$ ) et celles en manganèse élevées ( $MnO \sim 5\%$ ).

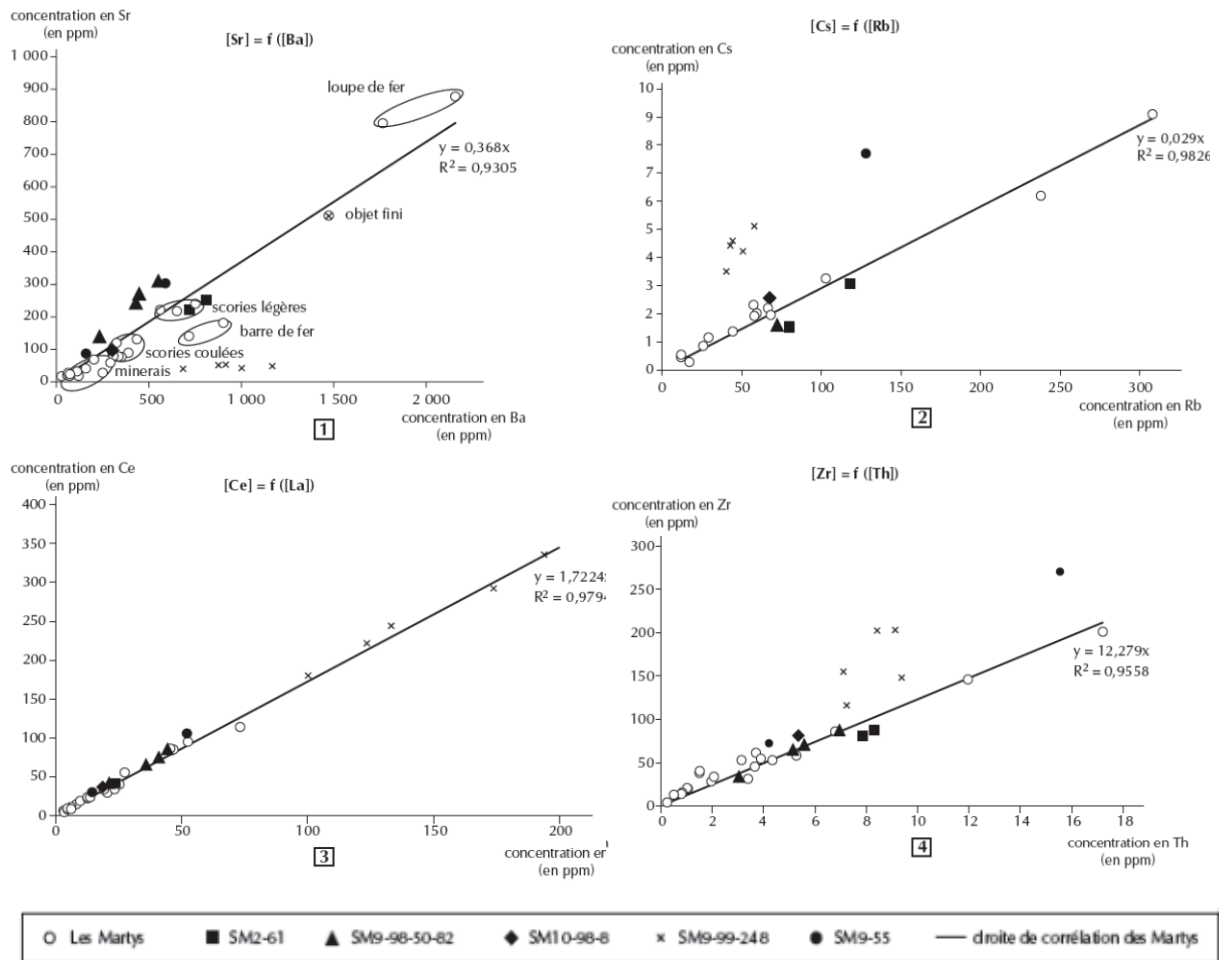


Figure 1.18 – Diagrammes de variation de concentration en éléments trace (Coustures et al., 2006)

Grâce à cette étude, on constate l'apport de l'utilisation des éléments traces contenus dans les inclusions de l'objet afin de remonter à l'origine du minerai utilisé pour sa fabrication. Cependant, cette étude amène à quelques remarques :

- Coustures *et al.* (2003) considèrent le couple d'éléments Hf/Zr. Cependant, ces éléments se comportent comme des quasi-isotopes<sup>25</sup> (Hagemann & Treuil, 1998). Ce couple ne peut donc prétendre caractériser un centre sidérurgique car le rapport de ces éléments est très proche sur toute la croûte terrestre et ne permet pas de distinguer différentes provenances d'objets.
- Les quatre rapports retenus pour déterminer l'origine de barres des Saintes-Maries-de-la-Mer prennent en compte des éléments potentiellement apportés par des sources de pollution (Zr, Ba, Sr et Rb) (Desaulty, 2008). Les couples qu'ils forment pourraient donc être modifiés dans les scories. Pour le rapport Sr/Ba, les auteurs soulignent ce risque de pollution. De plus, les éléments Cs, Rb, Sr et Ba, des éléments hygrophiles, sont sensibles à

<sup>25</sup> Ces éléments ont des charges et rayons ioniques pratiquement identiques ( $Hf^{4+}$  (0,78Å),  $Zr^{4+}$  (0,79Å)).

l'altération. Leurs teneurs dans les minerais pourraient être modifiées par des phénomènes d'altération locaux. Toutefois, Coustures *et al.* (2003) montrent aussi que ces rapports sont utiles à la caractérisation d'une signature chimique. En effet, il est possible de mettre en évidence une corrélation entre les teneurs contenues dans les minerais et scories des deux sites et de les distinguer.

- Peu d'inclusions par objet sont parfois analysées pour prétendre mettre en évidence la variabilité éventuelle des rapports élémentaires (deux inclusions pour SM9-55 et SM2-61).

Quatre rapports d'éléments traces uniquement sont pris en compte dans l'étude, ce qui est peu pour pouvoir inclure un objet dans une région donnée. Les différentes origines éventuelles soulevées par Coustures pour les barres de fer sont la Montagne Noire, mais aussi d'autres zones en activité à la période considérée : le Canigou, les Corbières, la Sierra Nevada (Grenade) et la Sierra Menera (Teruel). Les auteurs n'ont pu tester ces diverses hypothèses de provenance. Les conclusions de cette étude sont donc à considérer avec prudence et méritent d'être confirmées. En effet, même si le potentiel d'exportation de la Montagne Noire semble être plus fort que les autres régions citées, il n'est pas exclu que ces dernières soient à l'origine des barres.

Rappelons qu'un seul rapport d'éléments est suffisant pour pouvoir exclure une origine donnée. Cependant, si la signature chimique des Martys se distingue de celle des Ferrys, situé dans le Loiret, rien ne prouve que les autres éventuelles origines précitées aient une signature identique avec ces rapports. En effet, comme nous allons le détailler ci-dessous, de récentes études (Desaulty *et al.*, 2009) montrent que, pour distinguer des régions de production, il est souvent nécessaire de considérer un grand nombre de rapports élémentaires, de nombreux rapports pouvant être identiques.

Desaulty (2008) et Desaulty *et al.* (2009) ont cherché à établir une méthodologie basée sur l'analyse des éléments majeurs et traces, afin de caractériser la signature chimique du Pays de Bray pour une étude de provenance réalisée dans la région. Le minerai du Pays de Bray, situé entre la Normandie et la Picardie, et la plupart des minerais collectés en France sont difficilement différenciables par les éléments majeurs.

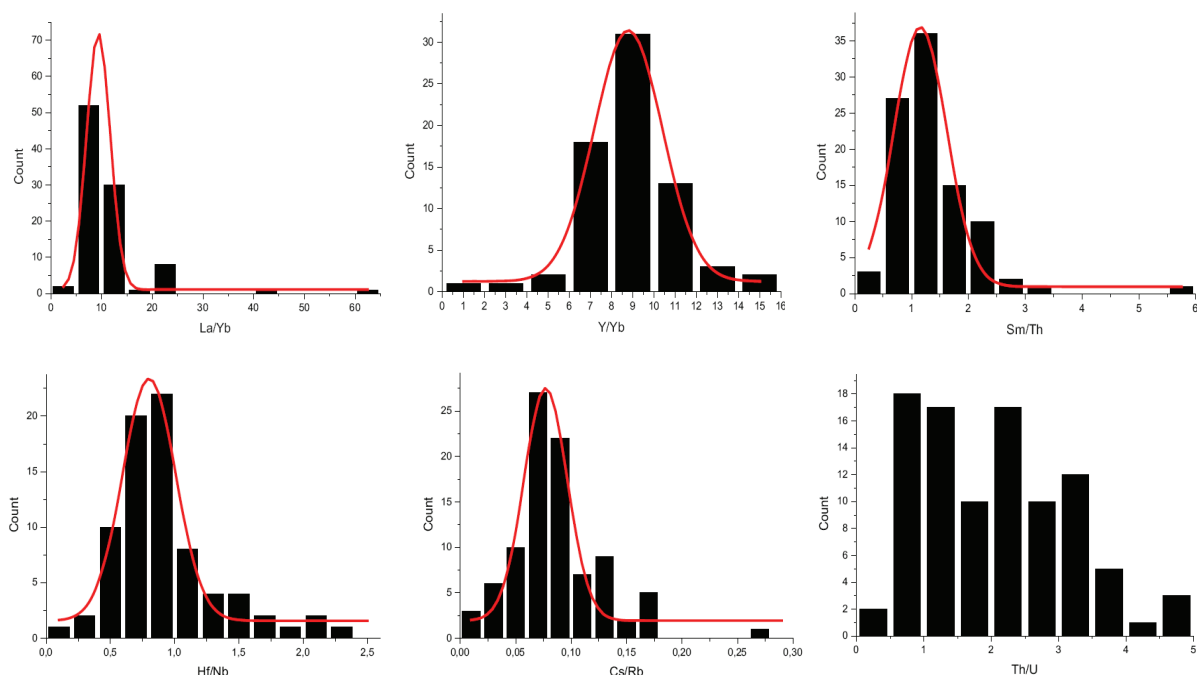
Une approche multi-échelle (analyse microscopique et macroscopique) et multi-technique a été utilisée. Les éléments majeurs ont été analysés par MEB-EDS. L'analyse en éléments traces pour les minerais et les scories a été effectuée par ICP-MS et activation neutronique (INAA pour *Instrumental Neutron Activation Analyses*). Pour l'analyse inclusionnaire, il a été fait appel à l'ICP-MS par ablation laser.

Desaulty a procédé de la manière suivante :

- Dans un premier temps, des échantillons issus de plusieurs réductions expérimentales du minerai du Pays de Bray ont été analysés dans l'optique de cerner le comportement des

éléments traces du minerai aux inclusions dans l'objet fini. L'auteur souligne la nécessité de la démarche pour choisir les couples d'éléments déterminants. Ainsi, les éléments qui se partagent entre le métal et la scorie, les éléments affectés par des pollutions et les éléments volatils, ne peuvent servir à la caractérisation d'une signature chimique. Notons que l'auteur utilise le rapport Rb/Cs car ce rapport permet de distinguer différentes origines et ceci, malgré le fait qu'il y ait un risque de pollution pour l'élément Rb.

- A cette sélection liée au comportement des éléments, l'auteur ajoute un filtre lié aux comportements géochimiques. Les couples de quasi-isotopes et les éléments sensibles à l'altération sont ainsi écartés de l'étude. Les couples finalement conservés sont Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Hf/Nb, Eu/Sm, Cs/Rb, Th/Sc (Figure I.19).



**Figure I.19 – Distributions en fréquence des rapports d'éléments traces définissant la signature chimique du Pays-de-Bray (Desaulty et al., 2009)**

Le propos de l'étude de Desaulty (2008) est d'établir, avant tout, une méthodologie générale pour définir la signature chimique d'une région géologique. La signature mise en place doit être basée sur l'analyse des éléments majeurs et traces :

**Etape 1** Considération des teneurs absolues des éléments majeurs (Si, Al, K, Ca, Mg, Mn et P). Celles-ci permettent d'identifier immédiatement les régions où le minerai a une signature forte (cas des minerais phosphoreux ou manganésifères par exemple).

**Etape 2** Analyse des rapports des éléments majeurs.

**Etape 3** Considération des teneurs absolues en éléments traces. Il est possible que des régions soient caractérisées par une teneur anormalement élevée en certains éléments.

**Etape 4** Analyse des rapports des éléments traces définis précédemment. Ceux-ci ont été choisis afin d'être constants du minerai aux inclusions pour une même région géologique.

En comparant la signature de plusieurs régions (Lorraine, Région de Rennes, du Mans) et sites archéologiques (Guichainville, Jublains, les Oulches, Les Martys)<sup>26</sup>, Desaulty *et al.* (2009) indiquent la nécessité des quatre étapes afin de distinguer la signature du Pays de Bray de celles d'autres zones géographiques. Il apparaît que seuls quelques rapports (parfois un) permettent, dans certains cas, de différencier les signatures chimiques. Seule la combinaison des rapports permet de définir la signature. L'auteur souligne que la correspondance de quelques rapports ne peut être une démonstration de provenance.

Desaulty *et al.* (2009) ont appliqué la méthodologie précédente pour évaluer l'hypothèse de provenance du Pays de Bray pour des fers de construction de la filière directe des cathédrales de Beauvais et de Rouen. Il apparaît qu'aucun de ces fers ne provient du Pays de Bray car les rapports d'éléments traces détectés dans leurs inclusions sont différents de ceux des échantillons du Pays de Bray. Les résultats illustrent ainsi l'efficacité de la méthode pour exclure une hypothèse de provenance.

Il semble en revanche plus difficile de valider une hypothèse de provenance avec cette démarche. Desaulty (2008) sélectionne des couples à l'aide des données de la géochimie (exclusion des quasi-isotopes, sélection des couples d'éléments qui ont des paramètres charges et rayons ioniques assez proches). Si la démarche est intéressante, cela n'exclut pas la possibilité des autres rapports. Par conséquent, le nombre de rapports sélectionnés (8 rapports) demeure très faible au regard du nombre d'éléments non réductibles et non pollués retenus (12 éléments) pour pouvoir inclure un objet dans une région d'origine. Le pouvoir discriminant de la signature chimique reste donc limité. Ainsi, même avec l'ensemble des comparaisons amenées par Desaulty (2008), il est difficile pour l'auteur de séparer le Pays de Bray de la région du Mans. Les éléments chimiques retenus pour caractériser les espaces sidérurgiques peuvent être nombreux et permettent d'envisager un grand nombre de rapports élémentaires. Il devient alors fastidieux de tester chacun des rapports afin de trouver ceux nous permettant de caractériser un espace sidérurgique. Ces constatations nous permettent de déduire l'importance de l'utilisation d'une autre méthode adaptée à la description d'un ensemble conséquent de données<sup>27</sup>.

<sup>26</sup> Les analyses qui ont été utilisées sont issues de la base de données ARTEMISE-PALEOSIDERURGIE (CRPG-CNRS), que nous nommerons base PalSid dans la suite de ce travail (Ploquin, 1994).

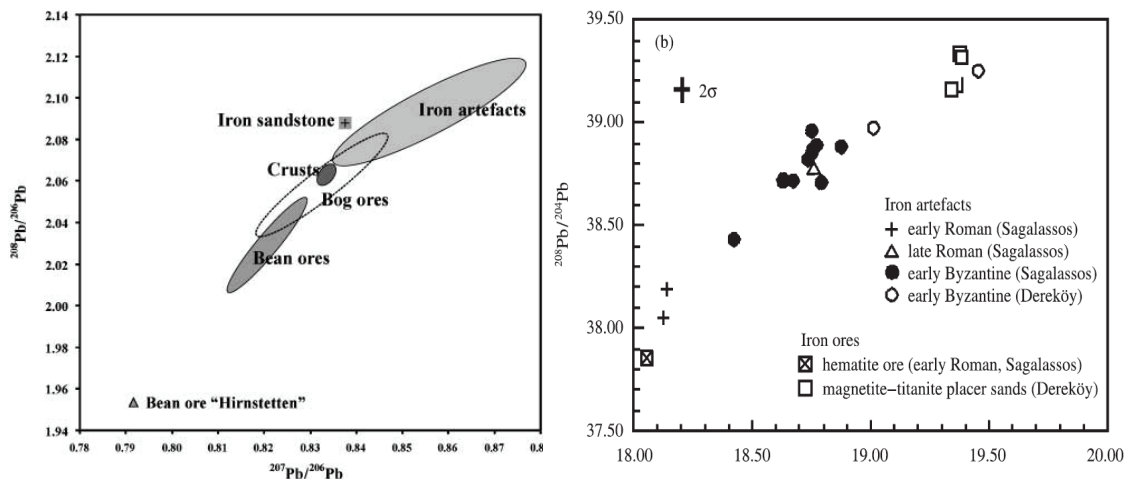
<sup>27</sup> Par exemple, 200 échantillons ont été analysés par Desaulty (2008) et 1926 analyses sont considérées.

### II.3. ETUDES DES ISOTOPES

Comme nous l'avons vu en début de partie, une autre approche possible peut être basée sur les isotopes. Des travaux ont approché les rapports isotopiques du plomb afin de déterminer la provenance de minerais de fer (Gale *et al.*, 1990 ; Schwab *et al.*, 2006).

Pour déterminer l'origine d'objets de l'*oppidum* celtique de Manching, Schwab *et al.* (2006) ont ainsi testé les rapports isotopiques  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  et  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ . Les isotopes ont été analysés par spectrométrie de masse avec ionisation par plasma à couplage inductif à multi-collection (MC-ICP-MS pour *Multi-collector Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*) dans les objets et les minerais car la limite de détection de cette méthode analytique est faible. Les rapports sont très dispersés pour des minerais de même type mais aussi pour un seul objet (Figure I.20). La très grande variabilité des rapports isotopiques du Pb est un problème pour les études de provenance d'objets ferreux. Dans de nombreux cas, les signatures isotopiques résultantes ne sont pas suffisamment discriminées pour permettre d'identifier des groupes de minerais spécifiques.

Degryse *et al.* (2007) ont également effectué une étude des rapports isotopiques du Pb par spectrométrie de masse à ionisation thermique (TIMS pour *Thermal Ionization Mass Spectrometry*). L'étude montre également les difficultés de l'utilisation des isotopes du Pb pour les problématiques de provenance. Selon l'auteur, ces difficultés sont liées, certes, à la très grande variabilité des rapports isotopiques (Figure I.20) mais également aux erreurs analytiques engendrées par la mesure par TIMS.



**Figure I.20 – Rapports isotopiques du Pb dans (Gauche) : les minerais et les objets collectés à Manching (Schwab *et al.*, 2006) ; (Droite) : les minerais et les objets analysés par Degryse *et al.* (2007)**

En tenant compte de ce qui vient d'être soulevé, Degryse *et al.* (2007) montrent, en revanche, l'efficacité de l'utilisation des isotopes du Sr. L'auteur utilise ainsi le rapport  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  dans l'optique de déterminer la provenance des minerais utilisés pour la production locale à



Sagalassos (sud-ouest de la Turquie) pendant la période antique. A la lumière des résultats, cette approche permet de distinguer les différentes sources d'exploitation. Cet outil semble donc être plus performant que les isotopes du Pb. Toutefois, rappelons que cet élément peut être apporté au système en quantité importante par les sources de pollution (cendre de charbons de bois, ajouts calciques). Pour cette étude, les teneurs en Sr sont élevées et comprises entre 0,05 %<sub>mass</sub> et 2,5 %<sub>mass</sub>. Les pollutions n'ont donc pas modifié le rapport isotopique initial. Cet outil ne peut cependant être utilisé que pour des cas particuliers, lorsque le minerai est riche en Sr. L'utilisation des isotopes du Sr constitue ainsi une limite pour distinguer des sources d'exploitations.

#### II.4. BILAN

Après avoir passé en revue les différentes études de provenance consacrées à des échantillons de la sidérurgie directe, nous venons de voir que l'approche des isotopes du Pb ou du Sr ne semble pas, à ce jour, pouvoir apporter des résultats satisfaisants sur l'origine d'un objet. Lorsque le comportement des éléments et les risques de pollution sont appréhendés, l'étude des éléments traces dans la matrice métallique (Devos *et al.*, 2000) aurait pu s'avérer être intéressante. Cependant, le nombre d'éléments demeure très faible (Co, Ni, As, Cu) au regard du nombre de régions ou d'objets à discriminer dans certains cas. Cette approche semble difficilement pouvoir contribuer à l'identification d'une provenance pour la filière directe. De plus, le risque d'une distribution hétérogène des éléments sidérophiles au sein de la matrice métallique est présent. En conclusion, la démarche qui semble s'imposer est celle qui consiste à caractériser des signatures chimiques d'un site ou d'une région par des rapports d'éléments passant majoritairement dans les inclusions des objets et pour lesquels les risques de pollution sont évités. Dans ce cas, nous avons mis en avant la nécessité de l'utilisation des éléments traces. Le nombre d'éléments (majeurs et traces) ainsi retenus pour caractériser les espaces sidérurgiques peut être élevé. Nous avons montré que de nombreux rapports élémentaires peuvent être testés, exigeant, par conséquent, l'utilisation d'une méthode capable de décrire un ensemble conséquent de données. En ce sens, l'utilisation d'une méthode d'analyse statistique multivariée peut être efficace dans le traitement des résultats. Cet aspect fera l'objet de la partie suivante.

### III. DESCRIPTION DES DONNÉES PAR ANALYSE MULTIVARIÉE

Les méthodes d'analyse statistique multivariée sont souvent utilisées dans le domaine de l'archéométrie en général car elles permettent de décrire un nombre important de données et sont utiles pour extraire des informations significatives à partir de cet ensemble de données. L'utilisation de l'analyse multivariée est courante dans le domaine des études de verres (Baxter & Freestone, 2006) et de céramiques (Neff, 1995). Elle est, en revanche, peu répandue dans le domaine de l'archéométallurgie. On trouve néanmoins quelques études qui l'ont appliquée (Hedges & Salter, 1979 ; Fells, 1983 ; Charlton, 2007 ; Giussani *et al.*, 2007) mais ces dernières concernent principalement des recherches sur les scories. A notre connaissance, aucune étude de provenance d'objets ferreux de sidérurgie directe liant l'utilisation des rapports élémentaires à l'approche multivariée n'a été effectuée à ce jour. Ces études ont, jusqu'ici, fait appel à l'analyse bivariée.

Dans cette partie, nous donnerons un aperçu des études qui ont fait appel aux méthodes les plus couramment utilisées. Nous n'entrerons pas en détail dans les aspects mathématiques. Le lecteur trouvera ces renseignements dans les ouvrages de référence de Shennan (1997) et Baxter (2003).

#### III.1. LES APPROCHES NON SUPERVISEES

##### ○ *La classification hiérarchisée (cluster analysis)*

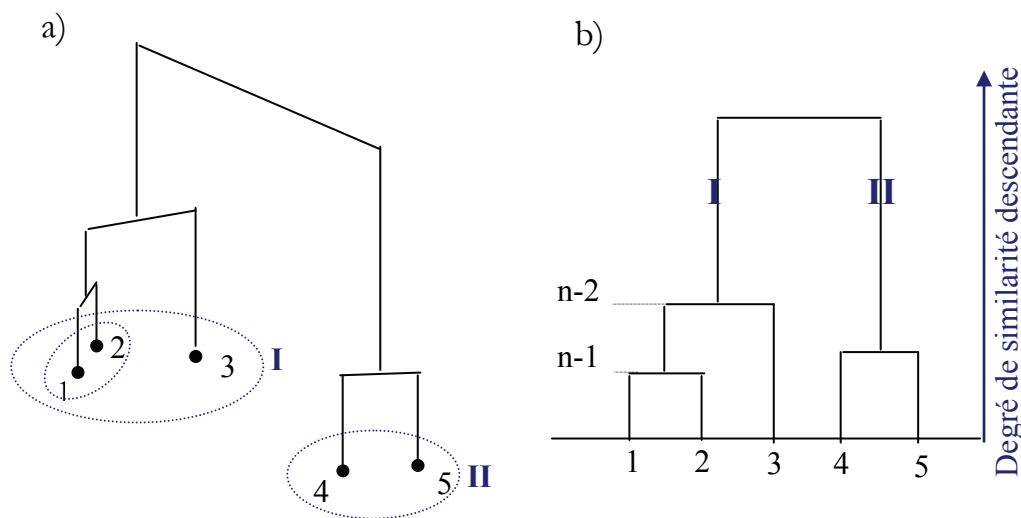
Deux types de hiérarchisation sont possibles : la classification ascendante hiérarchique (par agrégation) ou descendante (par division)<sup>28</sup>.

Le principe de la classification ascendante est la description des proximités entre les échantillons dans l'espace multivarié. Une suite finie de classes emboîtées est obtenue en fusionnant les classes les plus proches. Ainsi, la première étape consiste à regrouper les deux échantillons les plus proches. Si l'on considère  $n$  échantillons, une partition en  $(n-1)$  classes est ainsi effectuée. A la deuxième étape, une partition en  $(n-2)$  classes est construite, en regroupant 2 des  $(n-1)$  classes. Par itérations successives, les échantillons sont regroupés jusqu'à la dernière étape où il ne reste qu'une seule classe.

La représentation de cette classification, synthétique, est un arbre hiérarchique (ou dendrogramme). La construction de cet arbre consiste à relier les échantillons entre eux à l'aide de branches dont la hauteur décrit la distance entre les échantillons (Figure I.21). La distance

<sup>28</sup> Les deux types de classification sont détaillés dans Baxter (2003) p.90-97.

qui sépare les branches n'est pas représentative de cette distance. Lorsque la partition entre les échantillons s'effectue, le dendrogramme est coupé à un seuil donné de sorte qu'à chaque niveau de coupure correspond une partition.



**Figure I.21 – Exemple de construction d'un dendrogramme dans le cas de la classification hiérarchique ascendante (noir) et descendante (bleu) : (a) : construction de l'« arbre hiérarchique » appliquée à un nuage de point ; (b) : représentation plane et synthétique de cet arbre appelée dendrogramme**

La classification hiérarchique descendante procède de façon inverse. Les données des échantillons sont considérées comme un ensemble unique puis, sont scindées en deux groupes « descendants » (groupes I et II dans la Figure I.21). Cette scission s'effectue de manière à ce que la distance entre les deux groupes soit la plus grande possible. Chaque groupe formé est ensuite divisé en deux groupes et ainsi de suite jusqu'aux groupes à un échantillon. Le dendrogramme construit sur un ensemble de données avec la classification descendante peut être sensiblement différent de celui de la classification ascendante. La classification ascendante est, de loin, la méthode la plus répandue dans le domaine de l'archéométrie<sup>29</sup>.

La classification s'appuie sur une notion de distances entre les échantillons et entre les groupes, ce qui permet de mettre en évidence différents sous groupes existant au sein d'un ensemble de données. Cette analyse est purement descriptive et peut être réalisée sans aucune restriction. Notons que la classification obtenue n'est qu'une classification parmi beaucoup d'autres. Différents algorithmes de classification sont en effet disponibles. La distance entre deux classes peut ainsi être mesurée de plusieurs façons : le plus proche voisin, le diamètre maximum, la distance moyenne, la distance des centres de gravité, la distance de Ward, parmi d'autres. Un point majeur à souligner est donc qu'il n'y a pas unicité de la classification d'un ensemble.

<sup>29</sup> Cf. Baxter (2003) p.95.

Dans une étude consacrée à des échantillons issus de la filière indirecte, Fiset *et al.* (2001) utilisent la classification hiérarchisée<sup>30</sup> dans le but d'effectuer des regroupements selon la composition chimique d'objets ferreux. Ces objets ont été collectés sur le site de Forges du Saint-Maurice (1729-1883) au Canada. L'objectif est, dans un premier temps, de caractériser chimiquement la production sur le site à cette époque. La matière première produite aux Forges est représentée par des barres et des pièces métalliques. Dans un deuxième temps, il s'agit de savoir si des objets de forme finie retrouvés sur le site et en dehors ont été fabriqués à partir de la matière première du site. Cette étude de provenance ne concerne qu'indirectement notre problématique puisque celle-ci s'applique à la filière indirecte. Aussi, nous nous attacherons à discuter uniquement des informations apportées par la classification hiérarchisée.

Fiset *et al.* (2001) ont analysé, par INAA, les teneurs des éléments contenus dans la matrice métallique des échantillons (V, Co, Cu, Ga, As, Mo, Sb). La classification hiérarchisée des pièces retrouvées aux Forges du Saint-Maurice est effectuée sur la base de ces éléments. Le dendrogramme obtenu permet de former deux groupes distincts (Figure I.22). Un groupe A, constitué de 17 échantillons, contient les barres de matière première produites sur le site (11 barres sur les 12 pièces de matière première). D'autres objets de forme plus élaborée intègrent également ce groupe. Un groupe B, formé de 6 échantillons, est constitué d'objets finis et d'une barre de matière première.

Les auteurs indiquent que les échantillons du groupe A ont des compositions homogènes surtout pour les éléments V, Co, Cu, Ga, As, Mo et Sb (Figure I.23). Par conséquent, ils considèrent le graphique comme étant la signature chimique typique de la matière première produite aux Forges du Saint-Maurice. Les échantillons du groupe B n'auraient donc pas été forgés à partir de la matière première du site.

---

<sup>30</sup> Le type de classification, ascendante ou descendante, n'est pas précisé dans l'article. On suppose qu'il s'agit, par défaut, d'une classification ascendante.

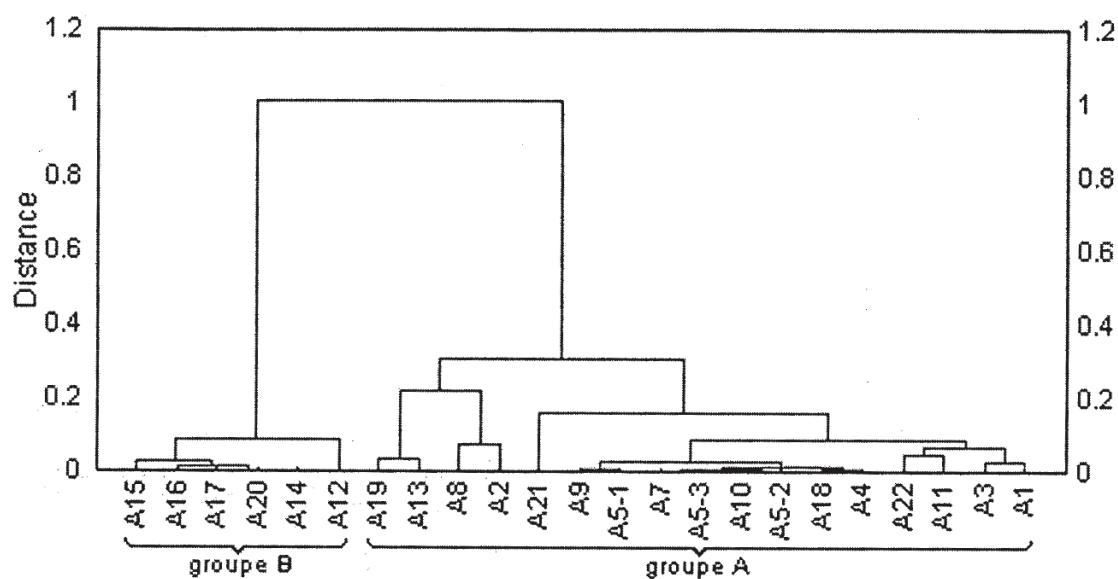


Figure I.22 – Classification hiérarchisée des pièces retrouvées aux Forges du Saint-Maurice selon les éléments contenus dans la matrice métallique (Fiset et al., 2001)

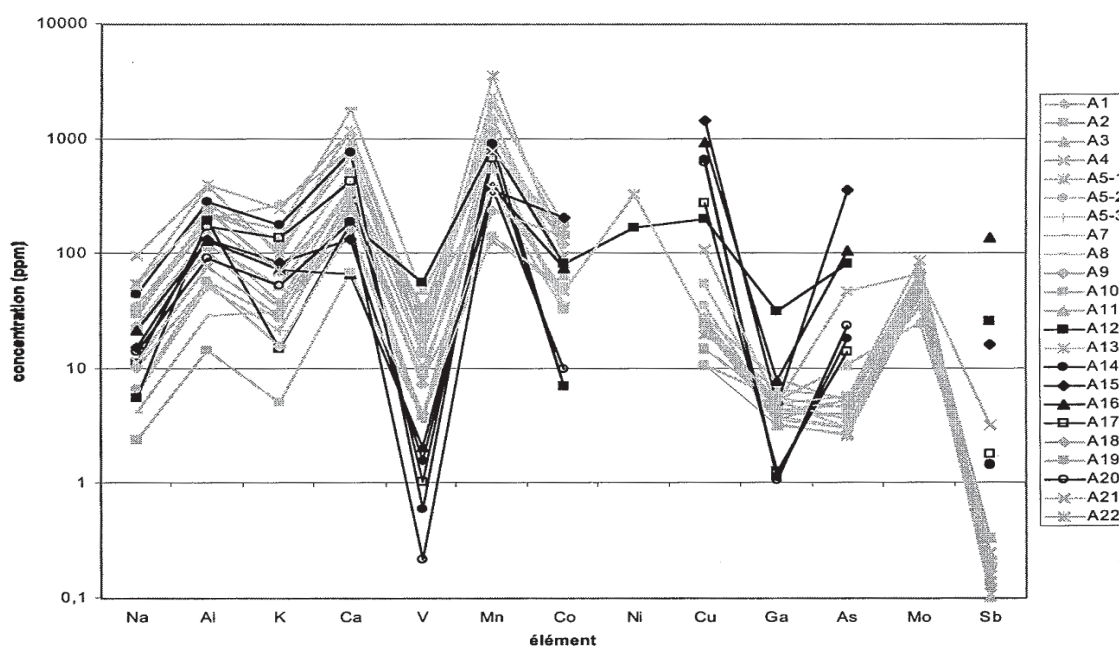


Figure I.23 – Comparaison de la composition chimique des éléments contenus dans la matrice métallique des pièces formant le groupe B (noir) avec celles formant le groupe principal A (gris) des Forges du Saint-Maurice (Fiset et al., 2001)

La classification hiérarchique sépare assez bien deux groupes de composition différente : celui constitué principalement des pièces produites aux Forges et celui formé des objets finis. Sur la Figure I.23, des différences de composition entre les deux groupes apparaissent, en effet, assez distinctement. Ainsi, les échantillons du groupe A ont des teneurs en V (4-60 ppm)

et Mo (20-80 ppm) supérieures à celles des échantillons du groupe B ( $0,3 \text{ ppm} < V < 3 \text{ ppm}$  et  $\text{Mo} < 3 \text{ ppm}$ ). Les teneurs en Sb ( $0,1-0,4 \text{ ppm}$ ) et As ( $\sim 5 \text{ ppm}$ ) sont, quant à elles, inférieures à celles du groupe B ( $\text{Sb} > 2 \text{ ppm}$  et  $\text{As} > 10 \text{ ppm}$ ). Le fait que la classification hiérarchisée puisse former deux groupes distincts semble montrer que la méthode est adaptée pour regrouper des échantillons qui présentent des similarités de composition. Cependant, on remarquera l'inclusion d'une barre de matière première, notée A12, dans le groupe composé de produits finis qui ne proviendraient pas des Forges. On peut alors se poser la question d'une discrimination, non ambiguë, entre deux groupes d'origine différente en utilisant la classification hiérarchisée.

Avec cette étude, il nous est difficile de discuter de la pertinence de l'utilisation de la classification hiérarchisée pour déterminer une provenance. D'une part parce qu'elle concerne des objets du procédé indirect et que nous avons précédemment souligné la difficulté d'appliquer la méthode des éléments traces sur les objets issus de la filière indirecte, d'autre part parce que la démarche des auteurs pour mettre en évidence une provenance paraît initialement peu vraisemblable. En effet, les comportements des éléments considérés pour effectuer les distinctions ne sont pas discutés. Certains d'entre eux ont des teneurs dans les objets fortement liées aux conditions thermodynamiques qui règnent dans le haut fourneau, le foyer d'affinage et le foyer de forge également (Dillmann, 1998 ; Dillmann & L'Héritier, 2007 ; Desaulty, 2008). Les concentrations en ces éléments dans des objets issus d'un même minerai peuvent donc être différentes d'une opération à l'autre, engendrant ainsi des variations non liées à la provenance.

L'étude montre cependant que ce type de hiérarchisation peut permettre d'obtenir des résultats satisfaisants pour l'identification de différents groupes au sein d'un seul ensemble de données. Différentes contraintes sont cependant imposées pour obtenir une classification explicite, chaque groupe devant être le plus homogène possible, et les groupes devant être les plus différents possibles entre eux. Or, à plusieurs reprises, nous avons soulevé le fait que les signatures chimiques de certaines régions sidérurgiques sont difficilement discriminables, la signature chimique d'une région pouvant être dispersée. Si les données sont faiblement structurées, la classification hiérarchisée peut suggérer des « clusters » qui sont sans rapport avec la réalité (Baxter, 1994). Par exemple, dans l'étude de Fiset *et al.* (2001), le dendrogramme obtenu suggère que la barre de matière première A12, produite sur le site des Forges, n'a pas été réalisée sur le site.

Si l'approche est efficace pour rendre compte de dissimilarités entre les échantillons, du point de vue de la composition chimique, elle ne semble pas adaptée pour identifier la provenance d'un objet ferreux d'origine inconnue.

D'autres méthodes de classification non supervisée, comme l'algorithme des K-means (classification par partitionnement), sont disponibles pour identifier des groupes au sein d'un

ensemble de données. Cependant, de part son principe<sup>31</sup>, l'utilisation des K-means ne semble pas non plus pertinente à une étude de provenance. En effet, l'utilisateur doit choisir *a priori* le nombre de classes à identifier dans ce cas. Si les données d'une origine distincte sont suffisamment séparées, alors la méthode peut s'avérer utile. Cependant, dans les études de provenance d'objets ferreux, les données d'une origine différente peuvent se chevaucher. Le risque est donc de former des classes qui ne sont pas identifiables à une origine spécifique. Cette méthode de classification ne semble donc pas favorable aux problématiques de provenance.

### ○ *L'Analyse en Composantes Principales*

L'Analyse en Composantes Principales (ACP) est une méthode statistique souvent mise en oeuvre pour décrire un ensemble de données. L'ACP est, tout comme la classification hiérarchisée, une méthode d'analyse descriptive non supervisée, chaque échantillon étant considéré de manière individuelle.

Soient,  $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ , les variables élémentaires (teneurs absolues, rapports élémentaires,...) représentant la composition d'un échantillon dans l'espace à  $n$  dimensions. Le nuage de points dans cet espace est donc constitué de  $N_p$  points, représentés par l'ensemble des  $N_p$  échantillons de  $n$  variables. Les variables forment ce que l'on appelle la matrice de variance-covariance (Shennan, 1997 ; Baxter, 2003). Pour l'ACP, on fait l'approximation que les  $N_p$  points représentent un ellipsoïde à  $n$  dimensions ce qui permet de calculer :

- les axes de cet ellipsoïde qui forment la base ACP,
- la longueur de chacun d'eux.

Ces deux valeurs permettent d'identifier la direction principale de l'ellipsoïde, soit la plus grande dispersion de composition des variables élémentaires, et de décrire un maximum de cette dispersion de données. Cette approche vise donc à analyser la structure de la matrice variance-covariance, c'est-à-dire la variabilité des données du nuage de points (Philippeau, 1986 ; Morineau & Aluja-Banet, 1998).

Ce nuage est observé dans une nouvelle base de dimensions réduites, formée de  $n$  nouvelles variables appelées composantes principales (PC1, PC2, PC3, etc.). Les nouvelles variables sont deux à deux non corrélées et de variance maximale (variance maximale pour PC1, puis PC2, etc.). Lors de l'interprétation des résultats, nous ne sommes plus en présence du nuage de points initial mais d'une projection de ce nuage sur un axe ou sur un plan. Les projections sur le plan principal, celui de la plus grande variance (formé par PC1 et PC2), font apparaître les relations qui peuvent exister entre les échantillons, des groupes d'échantillons présentant des similitudes pouvant ainsi se former.

<sup>31</sup> K-means partitionne les données en  $K$  (fixé par l'utilisateur) groupes ne se chevauchant pas. Pour ce faire,  $K$  « centroïdes » sont positionnés dans les régions de l'espace les plus peuplées. Chacune des données est alors affectée au centroïde le plus proche. Chaque groupe contient donc les données qui sont plus proches d'un certain centroïde que de tout autre centroïde. Les centroïdes sont positionnés par une procédure itérative qui les amène progressivement dans leur position finale. Voir à ce sujet Baxter (2003) p.158-165.

Un cercle de corrélation (de rayon 1) permet de représenter graphiquement les corrélations des variables (celles qui sont associées, opposées ou varient dans le même sens) avec les axes principaux. Les variables se représentent par des flèches (vecteurs propres). La norme des vecteurs indique globalement la variance des variables. Plus les variables sont proches d'un axe, plus elles y contribuent. Plus elles sont proches de la circonférence, mieux elles sont expliquées par le plan formé par les deux axes.

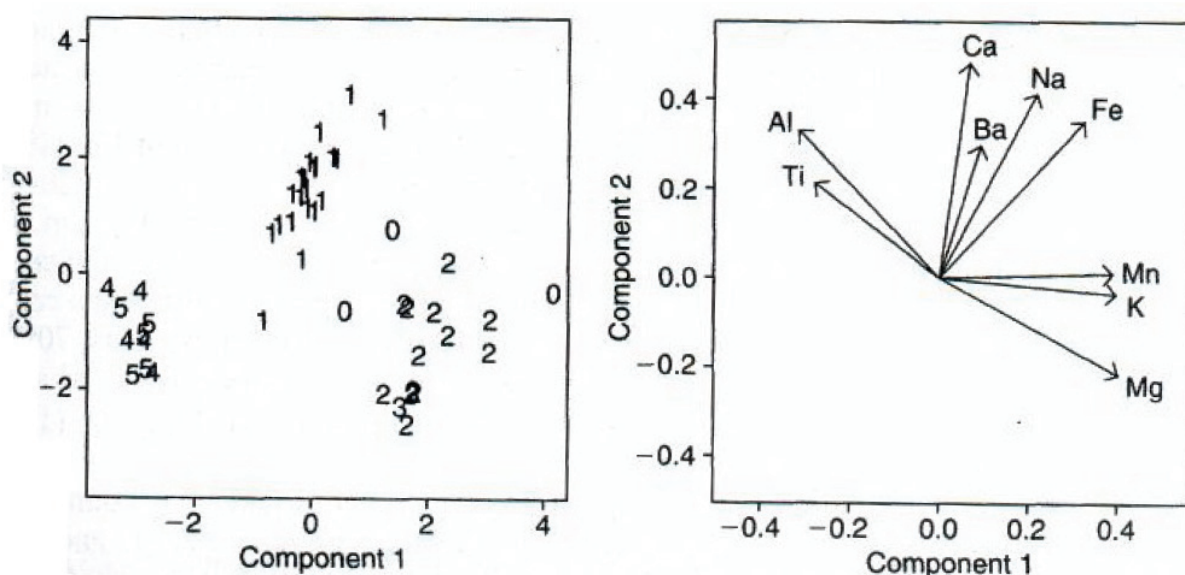
Afin d'illustrer ces propos, un exemple tiré de la littérature est exposé dans la Figure I.24 (Baxter, 2003). Le Tableau I.3 présente les données initiales utilisées pour cette analyse. Pour cet exemple, les variables de l'ACP correspondent donc à des concentrations en oxydes.

**Tableau I.3 – Ensemble de données associées à l'analyse en composantes principales de la figure I.24. Analyses chimiques réalisées sur des poteries romaines (Tubb et al., 1980)**

Id.	Kiln	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	BaO
GA1	1	18.8	9.52	2.00	0.79	0.40	3.20	1.01	0.077	0.015
GA2	1	16.9	7.33	1.65	0.84	0.40	3.05	0.99	0.067	0.018
GA3	1	18.2	7.64	1.82	0.77	0.40	3.07	0.98	0.087	0.014
GA4	1	17.4	7.48	1.71	1.01	0.40	3.16	<b>0.03</b>	0.084	0.017
GA5	1	16.9	7.29	1.56	0.76	0.40	3.05	1.00	0.063	0.019
GB1	1	17.8	7.24	1.83	0.92	0.43	3.12	0.93	0.061	0.019
GB2	1	18.8	7.45	2.06	0.87	0.25	3.26	0.98	0.072	0.017
GB3	1	16.5	7.05	1.81	1.73	0.33	3.20	0.95	0.066	0.019
GB4	1	18.0	7.42	2.06	1.00	0.28	3.37	0.96	0.072	0.017
GB5	1	15.8	7.15	1.62	0.71	0.38	3.25	0.93	0.062	0.017
GC1	1	14.6	6.87	1.67	0.76	0.33	3.06	0.91	0.055	0.012
GC2	1	13.7	5.83	1.50	0.66	0.13	2.25	0.75	0.034	0.012
GC3	1	14.6	6.76	1.63	1.48	0.20	3.02	0.87	0.055	0.016
GC4	1	14.8	7.07	1.62	1.44	0.24	3.03	0.86	0.080	0.016
GD1	1	17.1	7.79	1.99	0.83	0.46	3.13	0.93	0.090	0.020
GD2	1	16.8	7.86	1.86	0.84	0.46	2.93	0.94	0.094	0.020
GD3	1	15.8	7.65	1.94	0.81	0.83	3.33	0.96	0.112	0.019
GD4	1	18.6	7.85	2.33	0.87	0.38	3.17	0.98	0.081	0.018
GD5	1	16.9	7.87	1.83	1.31	0.53	3.09	0.95	0.092	0.023
GE1	1	18.9	7.58	2.05	0.83	0.13	3.29	0.98	0.072	0.015
GE2	1	18.0	7.50	1.94	0.69	0.12	3.14	0.93	0.035	0.017
GE3	1	17.8	7.28	1.92	0.81	0.18	3.15	0.90	0.067	0.017
C01	2	14.4	7.00	4.30	0.15	0.51	4.25	0.79	0.160	0.019
C02	2	13.8	7.08	3.43	0.12	0.17	4.14	0.77	0.144	0.020
C03	2	14.6	7.09	3.88	0.13	0.20	4.36	0.81	0.124	0.019
C04	2	11.5	6.37	5.64	0.16	0.14	3.89	0.69	0.087	0.009
C05	2	13.8	7.06	5.34	0.20	0.20	4.31	0.71	0.101	0.021
C06	2	10.9	6.26	3.47	0.17	0.22	3.40	0.66	0.109	0.010
C07	2	10.1	4.26	4.26	0.20	0.18	3.32	0.59	0.149	0.017
C08	2	11.6	5.78	5.91	0.18	0.16	3.70	0.65	0.082	0.015
C09	2	11.1	5.49	4.52	0.29	0.30	4.03	0.63	0.080	0.016
C10	2	13.4	6.92	7.23	0.28	0.20	4.54	0.69	0.163	0.017
C11	2	12.4	6.13	5.69	0.22	0.54	4.65	0.70	0.159	0.015
C12	2	13.1	6.64	5.51	0.31	0.24	4.89	0.72	0.094	0.017
C13	2	12.7	6.69	4.45	0.20	0.22	4.70	0.73	<b>0.394</b>	0.024
C14	2	12.5	6.44	3.94	0.22	0.23	<b>0.81</b>	0.75	0.177	0.019
G01	3	11.6	5.39	3.77	0.29	0.06	4.51	0.56	0.110	0.015
G02	3	11.8	5.44	3.94	0.30	0.04	4.64	0.59	0.085	0.013
T11	4	18.3	1.28	0.67	0.03	0.03	1.96	0.65	0.001	0.014
T12	4	15.8	2.39	0.63	0.01	0.04	1.94	1.29	0.001	0.014
T13	4	18.0	1.50	0.67	0.01	0.06	2.11	0.92	0.001	0.016
T14	4	18.0	1.88	0.68	0.01	0.04	2.00	1.11	0.006	0.022
T16	4	20.8	1.51	0.72	0.07	0.10	2.37	1.26	0.002	0.016
A11	5	17.7	1.12	0.56	0.06	0.06	2.06	0.79	0.001	0.013
A12	5	18.3	1.14	0.67	0.06	0.05	2.11	0.89	0.006	0.019
A16	5	16.7	0.92	0.53	0.01	0.05	1.76	0.91	0.004	0.013
A18	5	14.8	2.74	0.67	0.03	0.05	2.15	1.34	0.003	0.015
A26	5	19.1	1.64	0.60	0.10	0.03	1.75	1.04	0.007	0.018



Sur la Figure I.24 (Droite), on constate que les variables ont une variance relativement proche<sup>32</sup> à l'exception des teneurs en oxydes de barium. En effet, les normes des vecteurs sont équivalentes sauf celle du barium. On remarque également, grâce aux directions des vecteurs, que les trois ensembles de variables (Al, Ti), (Ca, Ba, Na, Fe) et (Mn, K, Mg) ont des corrélations positives au sein de chaque groupe<sup>33</sup>. Les variables (Al, Ti) et (Mn, K, Mg) sont fortement corrélées négativement. En revanche, ces variables ne montrent aucune corrélation avec l'ensemble (Ca, Ba, Na, Fe). Sur la figure de gauche, sont représentées les projections des données des échantillons sur le même plan. Les deux figures peuvent être superposées. Les échantillons des groupes 2 et 3 se situent dans la même zone que celle des vecteurs associés aux variables (Mn, K, Mg). Ce fait montre que ces échantillons sont riches en ces éléments par rapport aux autres échantillons. En revanche, ils sont pauvres en Al et Ti car les projections se trouvent à l'opposé de ces variables. Au contraire, les échantillons 4 et 5, en comparaison du reste des échantillons, contiendraient très peu des éléments considérés dans l'analyse, à l'exception de Al et Ti.



**Figure I.24 – Analyse en composantes principales d'un ensemble de données normalisées.**  
 (Gauche) : projections sur le plan de plus grande variabilité (PC1, PC2).  
 (Droite) : représentation graphique des corrélations de variables avec les axes principaux PC1 et PC2 (Baxter, 2003)

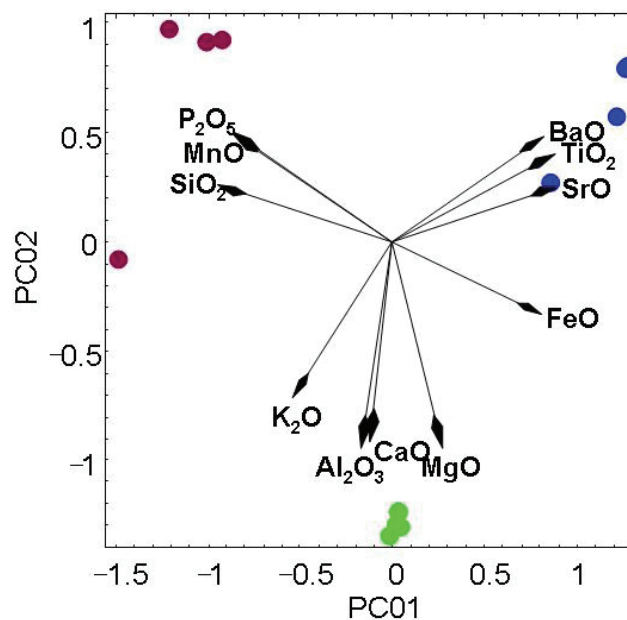
Les études en archéoméallurgie du fer se sont surtout attachées à tester ou utiliser cette méthode pour rendre compte des différences de composition entre les scories de fer (Fells, 1983 ; Charlton, 2007). Ainsi, Charlton (2007) s'est intéressé à des scories produites à partir de

<sup>32</sup> En raison de la normalisation des variables dans cette étude. Cf. Baxter (2003) p.78. Nous reviendrons sur ce point à la fin de cette partie.

<sup>33</sup> Le cosinus de l'angle formé par les vecteurs de deux variables équivaut au coefficient de corrélation linéaire entre les deux variables.

minerais d'origine différente. Les variables de l'ACP de ses études concernent les concentrations absolues d'une série d'oxydes :  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}$ ,  $\text{SrO}$  et  $\text{BaO}$ .

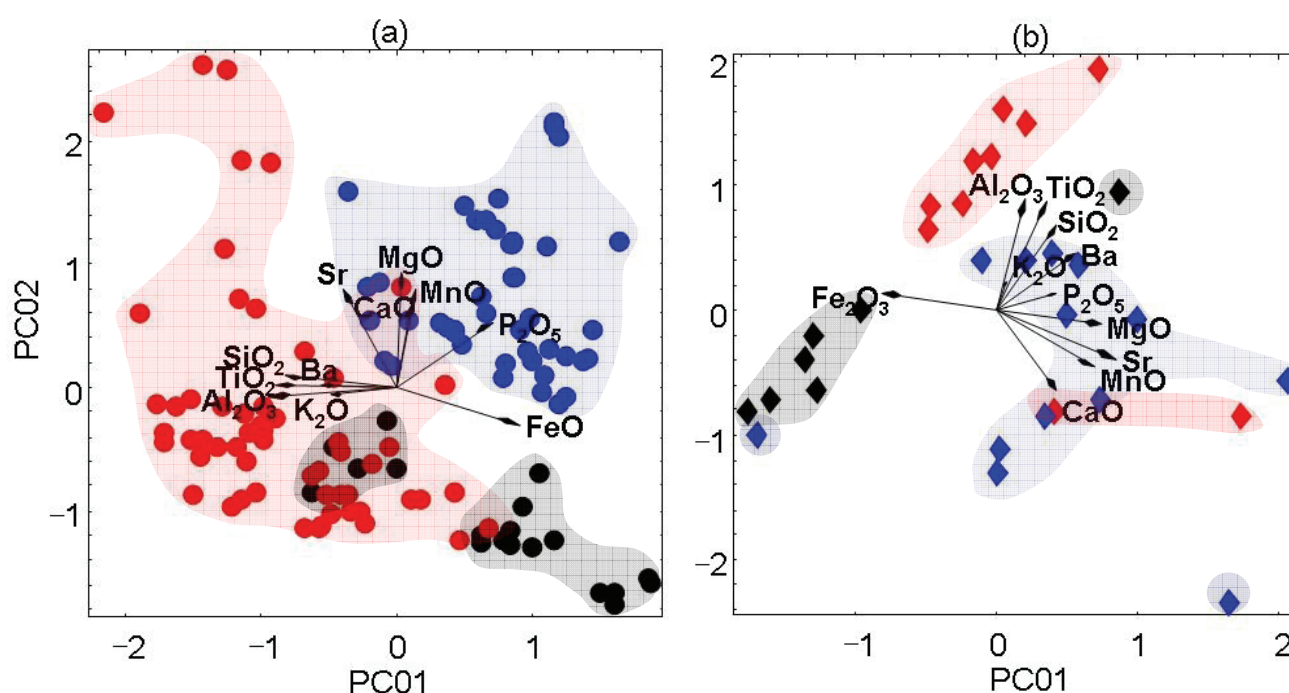
L'ACP a été employée sur des scories produites à partir de trois réductions expérimentales (XP93, XP94 et XP95). L'ensemble des conditions opératoires (configuration du fourneau, parois, combustible, etc.) ont été identiques. Seuls les minerais sont d'origine différente. Ils correspondent à un minerai riche en barium (Beckermét) pour XP93, un minerai de la région « Forest of Dean » pour XP94 et du « bog ore » pour XP95 (Crew & Charlton, 2007). Les résultats de l'ACP sur les scories expérimentales sont illustrés dans la Figure I.25. On peut considérer que les différences significatives mises en évidence sur le plan de projection (PC1, PC2) sont principalement la conséquence des différences de composition entre les minerais de fer et non des risques de pollution, les conditions opératoires étant inchangées. Trois ensembles distincts de scories se forment dans le plan. Les scories sont regroupées suivant une corrélation positive des variables ( $\text{BaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SrO}$ ) pour XP93, des variables ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pour XP94, et ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MnO}$ ) pour XP95. Il semblerait que les projections associées aux scories soient donc séparées, de façon explicite, selon leur provenance. Notons que la composition de chacun des trois minerais utilisés est « typée » (voir § II.1 & II.2). En ce sens, le résultat de l'ACP est intéressant car il montre la possibilité de distinguer aisément des échantillons de provenance différente lorsque les minerais d'origine sont fortement caractéristiques.



**Figure I.25 – Analyse en composantes principales des teneurs élémentaires dans les scories issues de trois réductions expérimentales : XP93, XP94 et XP95. Bleu = XP93 ; Vert = XP94 ; Violet = XP95 (Charlton, 2007)**

L'auteur a également utilisé l'ACP sur des analyses de composition, réalisées par Serneels (1993), de scories de réduction et de minerais issus de trois régions en Suisse : Salève, Mormont, Montcherand. L'ACP est effectuée, séparément, sur les compositions de scories puis sur celles des minerais (Figure I.26). Notons que les objectifs de l'étude sont d'examiner la variabilité de composition entre les échantillons des différentes régions, mais aussi de mettre en évidence l'évolution de la composition de la scorie à partir de la composition initiale du minerai (contribution des sources de contamination, évolution technique de la réduction, etc.). De nombreux éléments potentiellement pollués sont donc pris en compte dans l'analyse. Nous avons vu que ces derniers peuvent modifier les rapports élémentaires. C'est pourquoi, la figure (b), représentant les projections de composition des minerais, intéresse plus particulièrement notre travail puisque les échantillons ne sont pas touchés par la pollution. Les projections obtenues reflètent, dans ce cas, l'héritage chimique du minerai uniquement.

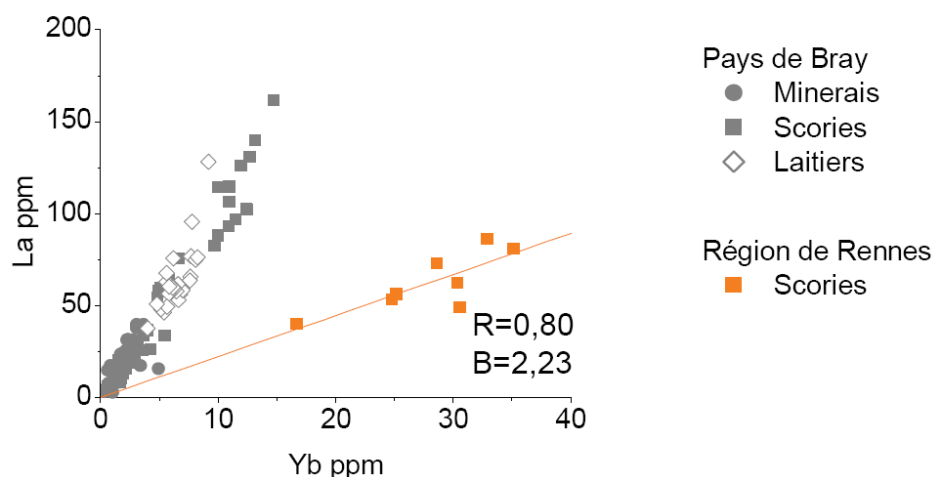
A la lumière des résultats, on constate que les compositions sont dispersées. Les distributions des projections de minerais d'origine différente se recouvrent sur le plan (PC1, PC2). Par conséquent, les signatures chimiques ne se distinguent pas clairement les unes des autres. Alors que, comme nous venons de le voir, les sources de minerais « typés » se discriminent facilement dans le plan de plus grande dispersion, il semble plus difficile d'identifier les signatures chimiques avec l'ACP pour des minerais moins caractéristiques.



**Figure I.26 – Analyses en composantes principales des teneurs élémentaires dans les échantillons de (a) scories de réduction et (b) minerais, de trois régions de Suisse. Rouge = Mormont ; Bleu = Montcherand ; Noir = Salève (Charlton, 2007)**

Les variables de l'ACP correspondent ici à des concentrations élémentaires absolues. Cette approche est donc limitée pour les études de provenance d'objets ferreux car elle tient compte de l'enrichissement des éléments dans la scorie. Or, nous avons vu que les études de provenance pouvaient être réalisées, surtout, grâce aux rapports élémentaires. Pour que les projections de l'ACP soient représentatives de ces rapports uniquement, il est nécessaire de s'affranchir de la difficulté de l'enrichissement et donc, de ne considérer comme variables de l'analyse que les rapports élémentaires.

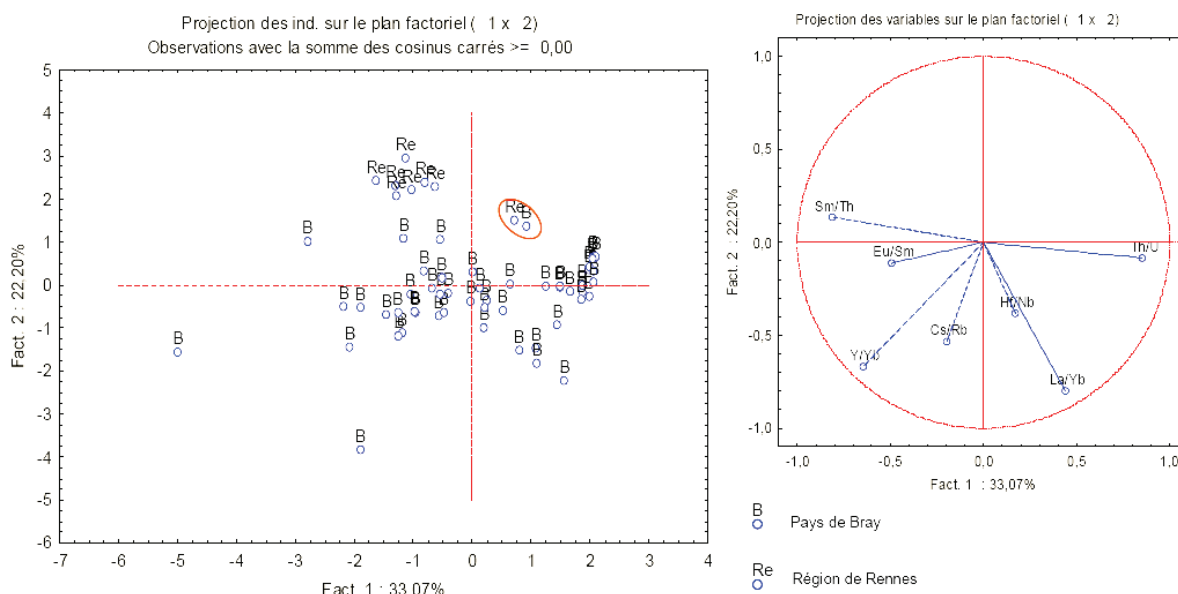
Desaulty (2008) a considéré l'intérêt de l'ACP afin de décrire l'ensemble des données de son étude de provenance. Pour tester la méthode, la signature du Pays de Bray est comparée, entre autres, à celle des sites de la région de Rennes. Contrairement à Charlton, Desaulty a utilisé, comme variables, des rapports élémentaires (Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Hf/Nb, Eu/Sm, Cs/Rb) choisis pour définir la signature chimique d'une région (voir § II.2.2). Notons que la signature de la région du Pays de Bray se distingue clairement de celle de la région de Rennes par analyse bivariée (Figure I.27).



**Figure I.27 – Rapport d'éléments traces permettant de séparer les scories de la région de Rennes et les minerais, scories et laitiers du Pays de Bray (Desaulty, 2008)**

La projection des variables sur le plan factoriel (PC1, PC2) est illustrée dans la Figure I.28. Il apparaît que les deux régions ne sont pas distinctement séparées. On remarque également que la dispersion des données au sein même du Pays de Bray est supérieure aux différences entre les deux régions<sup>34</sup>.

<sup>34</sup> Cf. Desaulty (2008) p. 286-287. Cependant, il est utile de noter que l'ACP a été testée sur des données non transformées dans ce travail. Les résultats obtenus peuvent être sensiblement différents avec des données normalisées.



**Figure I.28 – Analyse en composantes principales des scories provenant du Pays de Bray et de la région de Rennes pour les variables Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Hf/Nb, Eu/Sm, Cs/Rb (Desautly, 2008)**

En extrapolant ces résultats à d'autres régions, on peut raisonnablement penser que celles qui auront des rapports élémentaires plus variables au sein de chacune d'elles ne pourront pas, ou difficilement, être discriminées d'autres régions. De même, l'ACP pourrait refléter davantage les dispersions au sein d'un espace sidérurgique que les différences entre les échantillons de provenances diverses. *In fine*, l'ACP semble être efficace pour séparer des origines différentes uniquement dans les cas favorables.

Pour les études de provenance d'objets ferreux, le nombre d'échantillons caractérisant une zone de production est généralement beaucoup plus élevé que le nombre d'inclusions considérées pour un objet (200 échantillons pour 10 inclusions en moyenne). Ainsi, la raison pour laquelle l'ACP peut être inopérante pour ces études de provenance est que le nombre d'observations (et donc d'inclusions) associées à l'objet d'origine inconnue est disproportionné par rapport à celles définissant les espaces sidérurgiques. Par conséquent, la variance maximale, mathématiquement privilégiée par l'ACP, est souvent celle interne aux observations des espaces sidérurgiques plutôt que celle entre les variables des objets et des espaces sidérurgiques, ce qui entraîne une dispersion des données de la zone de production bien plus étendue que la distance entre les variables de l'espace sidérurgique et celles de l'objet. C'est pourquoi, le risque inhérent à l'ACP est de mettre davantage en avant la dispersion des variables au sein d'un espace sidérurgique plutôt que la différence entre sa signature et celle d'un objet d'une origine différente. Il semblerait donc que l'ACP ne soit pas l'approche la plus adaptée aux études de provenance des objets ferreux.

En revanche, nous allons voir que les méthodes de classification supervisée peuvent s'avérer utiles pour répondre à ce type de problématique.

### III.2. LES APPROCHES SUPERVISEES

Les méthodes de classification supervisée ont pour objectif de mettre en évidence des différences entre les variables de groupes d'échantillons (ou « classes ») connus *a priori*. L'une d'entre elles est l'Analyse Discriminante Linéaire (ADL), largement utilisée en archéologie (Baxter, 2003). L'approche descriptive<sup>35</sup> de l'ADL est appelée Analyse Factorielle Discriminante ou Analyse Discriminante linéaire de Fisher. Nous ferons uniquement référence à ce type d'approche dans ce travail.

Ainsi, l'ADL, identifie des directions particulières de l'espace (axes factoriels discriminants pour l'ADL) obtenues à partir d'une fonction affine des variables (combinaison linéaire des variables originales multipliée et/ou additionnée d'une constante). L'interprétation des facteurs discriminants se fait également à l'aide d'un cercle de corrélation.

Nous ne souhaitons pas faire ici une description détaillée de la formulation mathématique de l'analyse<sup>36</sup>, mais plutôt donner un aperçu du principe de la méthode :

Soit  $T$  : la matrice de variance totale des variables.

$E$  : la matrice de variance entre les centres des groupes (variance des moyennes des groupes) ( $E$  pour "Entre").

$D$  : la matrice de variance dans les groupes ( $D$  pour "Dans").

Le nuage de points, dans l'espace multivarié, est caractérisé par la matrice de variance  $T$ . Ce nuage est partagé en  $k$  sous-nuages par la variable "classe" (fixée par l'utilisateur). Chaque sous-nuage est caractérisé par sa matrice de variance  $D$ . La variance totale des données (matrice  $T$ ) peut se décomposer tel que :

$$T = E + D \text{ (variance totale = moyenne des variances + variance des moyennes).}$$

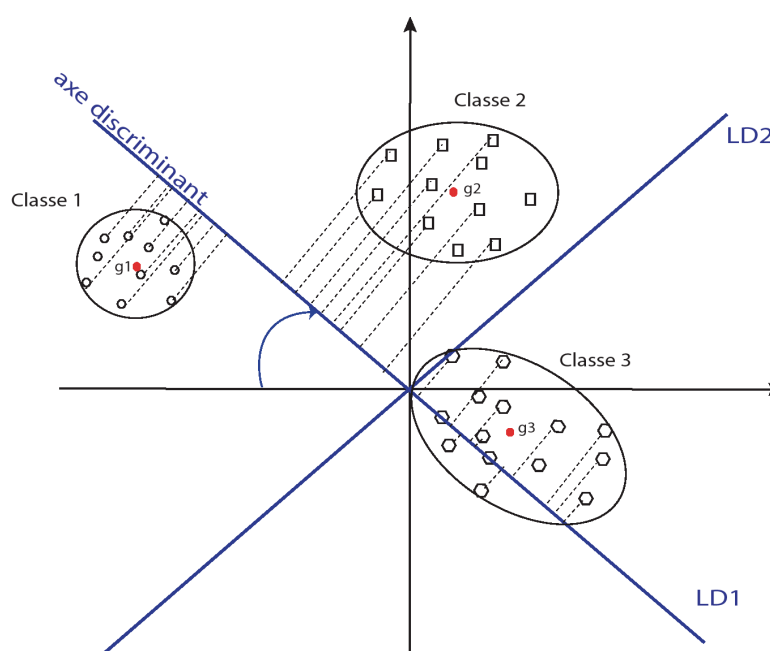
La méthode ADL consiste à déterminer les facteurs (discriminants), combinaisons linéaires des variables descriptives (teneurs élémentaires, rapports élémentaires, ...), qui prennent des valeurs les plus proches possible pour des éléments de la même classe, et les plus éloignées possible entre éléments de classes différentes. Les groupes seront d'autant plus faciles à discriminer que  $E$  est grand et  $D$  petit. Le premier facteur discriminant est donc une nouvelle variable telle que  $E$  est maximale et  $D$  minimale. Ce premier facteur détermine un axe (LD1) dans le nuage de points (passant par l'origine) tel que les projections des points sur cet axe

<sup>35</sup> L'autre type d'approche est l'approche prédictive appelée encore analyse discriminante décisionnelle.

<sup>36</sup> Le lecteur pourra se reporter à l'ouvrage de Baxter (2003) p. 106-114.

aient une variance inter-classe maximale (Figure I.29). L'axe LD2 est le deuxième axe orthogonal à LD1 et de variance inter-classe maximale, et ainsi de suite, pour les autres axes. A l'aide de ces facteurs discriminants, il s'agit de faire ressortir au maximum les différences, en termes de composition chimique dans cette étude, entre les groupes d'échantillons.

Un point majeur à noter est que le résultat de la fonction affine des variables initiales peut être multiplié par une constante (et/ou une autre constante peut lui être ajoutée) sans pour autant modifier la qualité de discrimination entre les groupes<sup>37</sup>. Par conséquent, la fonction affine permettant de séparer les données est déterminée à une multiplication et une addition près. Son expression peut donc varier d'une application à l'autre.



**Figure I.29 – Recherche des deux premiers axes discriminants, LD1 et LD2, combinaisons linéaires des variables descriptives (centrées), pour trois groupes d'échantillons. LD1, dont la variance inter-classe est maximale, passe par l'origine. LD2 est perpendiculaire à LD1 et de variance inter-classe maximale**

Pour les études de provenance, nous connaissons les corpus étudiés et donc la classe associée à chacun des échantillons archéologiques étudiés. L'axe LD1 est donc particulièrement intéressant car il permettrait de différencier facilement, à partir des variables élémentaires descriptives, les signatures chimiques de deux groupes d'échantillons d'origine différente. Le principe de distinction de l'ADL permettrait vraisemblablement de traiter plus efficacement les résultats des études de provenance pour ce qui est d'exclure. En revanche, le fait qu'il faille associer, de part son principe, une classe à l'objet dont on ne connaît pas l'origine peut rendre

<sup>37</sup> En effet, si l'on multiplie le résultat de la fonction affine par un nombre supérieur à 1 par exemple, alors les classes sont à la fois plus séparées mais les données au sein d'une classe sont aussi plus dispersées. La qualité de séparation des classes est ainsi en tout point identique.

délicat la validation d'une hypothèse de provenance. Cet aspect constitue le point faible de l'ADL pour ce type d'études. Néanmoins, nous verrons ultérieurement que cette analyse peut également, à l'aide d'un raisonnement sur la base d'un postulat, être utilisée pour ce cas.

### III.3. LES TRANSFORMATIONS DE DONNEES

Baxter (2003) conseille de ne pas exploiter les données sous leur format brut avec les méthodes telles que l'ACP ou la classification hiérarchisée. En effet, la variance des différentes variables diffère. Celles qui auront une variance plus importante s'imposeront dans les résultats issus de ces méthodes d'analyse statistique multivariée<sup>38</sup>. Dans de cas, des transformations de données peuvent s'avérer utiles (Baxter, 2001 ; 2008 ; Baxter *et al.*, 2005). Plusieurs transformations sont possibles mais la plus fréquente reste celle qui consiste à normaliser des variables<sup>39</sup>.

En archéométrie, il n'est pas rare de trouver une transformation logarithmique des rapports de données (LRA pour *Log-Ratio Analysis*). De nombreux chercheurs ont utilisé cette forme d'approche à l'analyse multivariée (Pollard, 1986 ; Aitchison *et al.*, 2002 ; Baxter *et al.*, 2005 ; Baxter & Freestone, 2006). Dans notre travail, nous verrons qu'une transformation logarithmique des variables aura plutôt pour effet de s'affranchir du phénomène d'enrichissement des éléments dans la scorie lors des processus de réduction du minerai.

Pour l'ADL, si l'objectif est de discriminer des groupes de données, il n'est pas nécessaire d'invoquer la normalisation des données car elle n'aura pas d'effet sur la séparation des classes, l'analyse discriminante attribuant systématiquement un poids différent à chaque variable<sup>40</sup>.

## IV. LES PROBLÉMATIQUES HISTORIQUES

### IV.1. LES MINERAIS AU MANGANESE

Pour le Moyen Âge, de nombreuses zones de production où est attestée la pratique de la réduction directe exploitaient des gisements riches au manganèse. Ces régions occupaient une place majeure dans l'économie médiévale de leur région. On trouve notamment les Pyrénées, la Catalogne, la Lombardie, la Bourgogne, le Dauphiné, l'Allemagne du sud, la Styrie et la

<sup>38</sup> Cf. Baxter (2003) p.75-77.

<sup>39</sup> Normaliser les données élémentaires  $E_{ij}$  consiste à soustraire la moyenne de l'élément ( $\bar{E}_j$ ) et diviser par l'écart-type ( $s_j$ ) :  $Y_{ij} = (E_{ij} - \bar{E}_j) / s_j$ .

<sup>40</sup> Cf. Baxter (2003) p.107.



Carinthie (Sclafert, 1926 ; Verna & Benoit, 1991 ; Belhoste, 2001 ; Verna, 2001). Ces minerais manganésifères sont reconnus pour leurs qualités par les hommes du fer à l'époque médiévale. Ces gisements particuliers permettraient de donner de l'acier naturel en réduction directe. Aussi, on trouve dans les textes différentes désignations qui distinguent la « mine d'acier » de celle du fer<sup>41</sup> pour certaines régions (Verna, 2001).

Certains auteurs émettent l'hypothèse que l'obtention d'un acier est à rapprocher de la présence de manganèse dans le minerai initial. En ce sens, ils avancent l'idée du rôle carburigène<sup>42</sup> que jouerait cet élément (Truffaut, 1994). Cependant, aucune étude n'a jusqu'ici clairement démontré le lien entre la présence de manganèse dans le minerai et une carburation systématique du matériau ferreux lors de la réduction directe. A ce titre, des travaux ont déjà montré que certains produits ferreux contenaient des inclusions riches en manganèse mais étaient majoritairement faits de fer et non d'acier (Dillmann & Bernardi, 2003). On peut également citer l'étude de Dillmann *et al.* (2006) qui montrent que sur un site où du minerai au manganèse était utilisé, cet élément ne se retrouve pas en quantités notables dans le métal. Le comportement de l'élément manganèse lors de la réduction est donc encore mal connu. Néanmoins, force est de constater qu'il existe une similarité entre ces zones de production utilisant un minerai riche en manganèse : elles sont toutes réputées pour la production d'un acier de qualité. A ces époques, comme nous l'avons vu, les matériaux produits sont complexes et souvent hétérogènes. Il apparaît donc dans bien des cas difficile de définir précisément cette qualité et la nature des aciers produits dans ces régions. La notion d'acier est ainsi complexe à déterminer tant du point de vue historique qu'archéologique. On pourra trouver plus de considérations sur ces notions en annexe (Annexe B).

Comme nous l'avons évoqué dans notre introduction, nos espaces d'études vont se limiter à des espaces imbriqués dans les Pyrénées ariégeoises et les Alpes lombardes. Nous allons donc passer en revue les données historiques liées à la production sidérurgique dans ces deux zones.

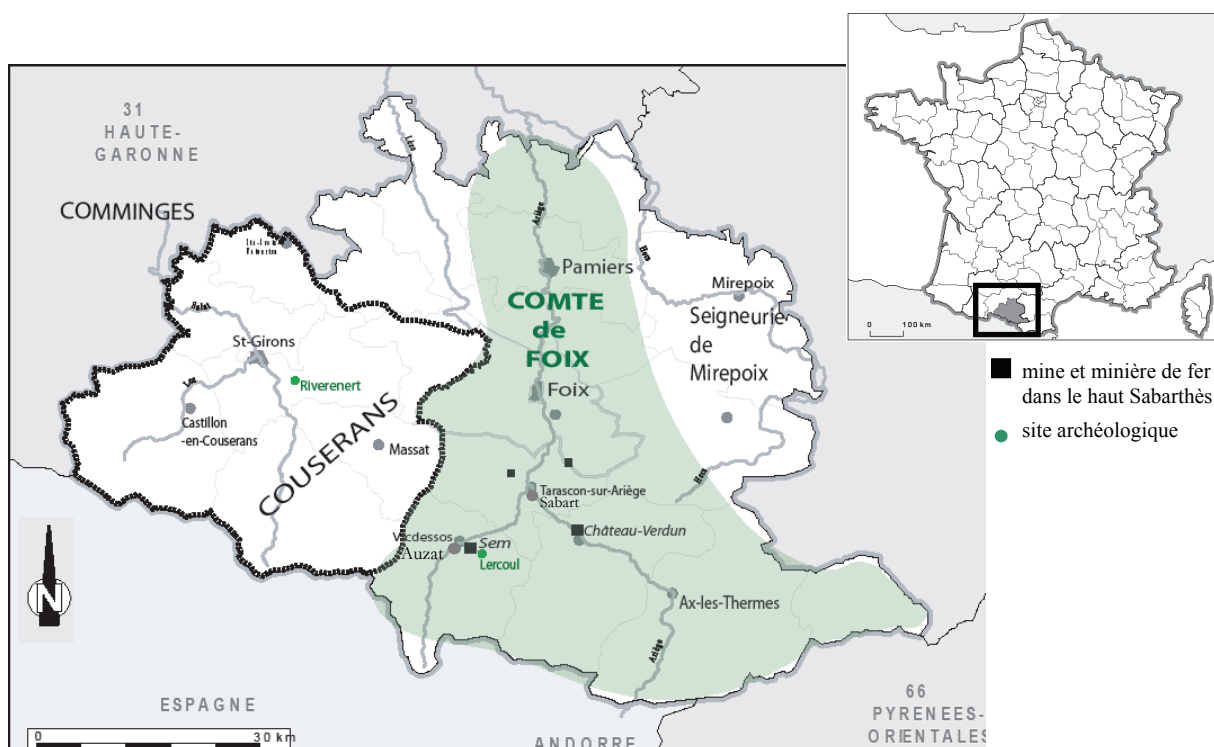
#### IV.2. L'ARIEGE : UN ESPACE DE PRODUCTION SIDERURGIQUE MAJEUR

Une carte géographique de l'Ariège est proposée dans la Figure I.30 où sont localisées les villes et les différentes zones qui seront citées dans cette partie.

---

<sup>41</sup> En Ariège, le terme *calybe* fait référence aux gisements de minerais qui produisent de l'acier ; à Allevard, les forgerons distinguaient la *mena ferri* de la *mena calibis* qui correspondrait à un minerai riche en fer et manganèse. Cf. Verna (2001) p.65.

<sup>42</sup> A ce titre, on assiste ici à un glissement de sens entre le terme employé en métallurgie contemporaine (qui permet la formation de carbures dans un acier où il est déjà présent) et le terme employé dans le cas présent (qui va favoriser la pénétration du carbone dans le métal).



**Figure I.30 – Le bassin sidérurgique formé par le Comté de Foix (haut Sabarthès), le Couserans et la Seigneurie de Mirepoix et organisé autour de la mine de Sem. Localisation des sites et zones géographiques en Ariège.**

#### *IV.2.1. Aperçu historique de la sidérurgie ancienne en Ariège*

Nous savons, grâce aux vestiges d'activités minières et métallurgiques, que l'extraction et la réduction du fer en Ariège remontent au moins à l'Antiquité. Des traces d'activités sidérurgiques ont été retrouvées sur le site de réduction directe de Lercoul, daté du III<sup>e</sup> siècle. Un autre site antique à Riverenert, dans le Couserans<sup>43</sup>, est également connu (Dubois, 1996 ; Dubois, 2000). L'activité sidérurgique de cette région restera importante jusqu'au XIX<sup>e</sup> siècle.

Une étude de C. Verna, fondée sur des sources documentaires, a permis d'apporter un éclairage sur les activités sidérurgiques dans les Pyrénées centrales pour la période des XIII<sup>e</sup>-XVI<sup>e</sup> siècles, principalement en Ariège et en changeant encore d'échelle, dans des espaces plus exigus à l'intérieur de cette zone, le haut Sabarthès puis au sein de ce dernier la vallée de Vicedessos (Verna, 2001). Comme cela a été soulevé dans le § I.3, les Pyrénées font partie des rares régions européennes à avoir conservé le procédé direct jusqu'au XIX<sup>e</sup> siècle. Un type de forge utilisant la force hydraulique, la mouline, s'implante des Pyrénées aux Languedoc dès la fin du XIII<sup>e</sup> siècle (Verna, 2001). Le bassin sidérurgique ariégeois, constitué de plusieurs territoires (le Couserans, le Comté de Foix et la terre de la seigneurie de Mirepoix), représente

<sup>43</sup> Partie sud-ouest du département de l'Ariège.

un véritable district minier dont la vallée de Vicdessos en constitue le cœur. Au Moyen Âge, ce bassin comprend un certain nombre de concessions de fer et était principalement alimenté par le minerai exploité par la Communauté de Vicdessos, à Sem (mine de Rancié) dans le haut Sabarthès. La mine de Château-Verdun, située au confluent de l'Ariège et de l'Aston était l'autre grande mine de fer ariégeoise médiévale (Verna, 2001). Cependant, ce gisement est beaucoup plus réduit que celui du Rancié à Sem, et de plus, s'enfonce sous les niveaux des torrents. D'autres petits gisements ont également été exploités dans le Comté de Foix et dans le Couserans<sup>44</sup>. Autour du gisement du haut Sabarthès, et particulièrement de la mine de Rancié, s'organise une activité sidérurgique importante et fait de l'Ariège un vaste bassin sidérurgique à l'échelle des Pyrénées et du Languedoc.

#### IV.2.2. Caractéristiques du minerai de fer ariégeois

Depuis l'époque moderne, les sources historiques et géologiques décrivent les minerais de la mine de Rancié. Les gisements ferrugineux de la zone pyrénéenne sont d'origine hydrothermale. Les gîtes se présentent essentiellement sous la forme de veines ou filons à hématite (Ploquin, 2000). Ils ont pris leur caractère apparent par l'effet de substitution à des calcaires encaissants<sup>45</sup>. Le minerai primaire, qui était de la sidérite, est manganésifère. Par conséquent, l'ensemble des minerais de substitution contient l'élément manganèse. Il reste des quantités de sidérite mélangées à de la limonite (Mussy, 1868). Il en résulte différents types de minerai pour le Rancié qui seront classés ultérieurement dans le § IV.3 (Tableau I.5). Les mineurs et les forgeurs réduisaient ces variétés à trois types : les mines *fortes* (ou *ferrues*), c'est-à-dire les différentes hématites<sup>46</sup>, les mines *douces* ou *noires* (les fers spathiques<sup>47</sup> plus ou moins décomposés) et les mines *pauvres*, montrant par ailleurs que différentes qualités minéralogiques étaient identifiées par les hommes<sup>48</sup> (Tableau I.5). Les autres gisements exploités dans le Comté de Foix, d'envergure plus modeste, renferment des minerais qualifiés de *pauvres* et quartzeux. Nous reviendrons sur la présentation de ces gisements dans le Chapitre III.

Quelques analyses de minerais issus du Vicdessos (minerai géologique de la mine de Rancié, minerai archéologique mis au jour sur le site d'Auzat) et du Couserans (mine de Riverenert) sont consignées dans le Tableau I.4. Celles-ci sont tirées de la base de données PalSid. Les minerais sont riches en oxydes de manganèse ( $>2\%_{\text{mass}}$ ) et pauvres en oxydes de phosphore. Ces teneurs sont une caractéristique des minerais ariégeois, et pyrénéens de manière générale,

<sup>44</sup> Comme celui de Riverenert. Ce point sera vu dans le Chapitre III.

<sup>45</sup> L'action superficielle des eaux ayant pu s'exercer sur la métallisation primaire, il s'est produit par réaction secondaire, par substitution, par métasomatose, des amas ferrugineux importants. La première forme de ces amas est le carbonate de fer associé à du calcaire. La forme définitive est devenue, par l'action des eaux de surface, de l'hématite épurée en soufre et originellement pure en phosphore par suite de son mode même de dépôt.

<sup>46</sup> Hématites noires schisteuses, hématites cellulaires, etc.

<sup>47</sup> Qui a la nature du spath, variété la plus pure de calcite.

<sup>48</sup> Catherine Verna, dans ses travaux de thèse, décrit que les hommes avaient reconnu dans ses gisements un minerai qui donnait de l'acier naturel. Celui-ci est désigné sous la forme de « mine d'acier ». Voir § IV.1.

ce qui les rend différenciables par ces critères d'autres minerais collectés en France (cas du Pays de Bray, de la Lorraine, etc.).

**Tableau 1.4 – Exemples de compositions de minerais ariégeois retrouvés à Rancié, Auzat et Riverenert (base PalSid)**

		Rancié	Auzat	Riverenert
SiO <sub>2</sub>	%	3,64	4,8	9,8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	0,17	0,5	2,77
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%	90,95	72,12	36,67
MnO	%	2,29	7	2,5
MgO	%	0,4	0,58	1,82
CaO	%	0	0,2	22,66
Na <sub>2</sub> O	%	0	0,03	0
K <sub>2</sub> O	%	0,05	0,08	0,08
TiO <sub>2</sub>	%	0	0	0,15
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	%	0,1	0,29	0,14
Ba	ppm	84,70	1741	566
Rb	ppm	1,24	18	20
Sr	ppm	32,95	121	83
V	ppm	2,79	51	51
Zr	ppm	2,79	51	49

#### IV.2.3. La circulation des produits sidérurgiques

Au XIII<sup>e</sup> siècle, l'implantation des moulins en Ariège va favoriser l'augmentation de la production et développer le commerce. Les cols étaient autrefois très fréquentés et pouvaient jouer un rôle important dans les échanges entre les différentes vallées, voire entre les différents secteurs limitrophes<sup>49</sup>. A l'époque médiévale, les massifs ne sont donc pas considérés comme des barrières aux échanges commerciaux dans cette région. Dans le grand espace métallurgique que constitue le Comté de Foix, puis l'Ariège, s'organisent des échanges de minerais et de matériaux ferreux (Figure 1.31). Les travaux de C. Verna<sup>50</sup> nous livrent de précieux renseignements sur les produits transportés : le minerai et le fer.

Le minerai de Videssos alimente presque exclusivement les moulins du haut Sabarthès et de la vallée de Saurat. Son exportation en dehors de cet espace devait être exceptionnelle mais, néanmoins, sa sortie pouvait être autorisée. Ainsi, il pouvait approvisionner certaines forges hydrauliques au-delà des frontières du Comté de Foix : celles de la seigneurie de Mirepoix, le Couserans et beaucoup plus rarement les moulins du Minervois et du sud de la Montagne Noire. Ces exportations étaient surtout le résultat d'une politique de rétention. L'acheminement du minerai du Videssos dans le Couserans est en effet le fruit d'un traité d'échange conclu en

<sup>49</sup> Le haut Comminges à l'ouest et le Sabarthès à l'est.

<sup>50</sup> Verna (2001) : *Le temps des Moulins. Fer, technique et société dans les Pyrénées centrales (XIIIe - XVIe siècles)*. Paris : Publications de la Sorbonne.

1347-1348, traité qui se perpétue jusqu'au XIX<sup>e</sup> siècle (Chevalier, 1956), entre les hommes du Vicdessos et du Couserans, deux espaces qui avaient chacun un besoin respectif en charbon de bois et en minerai. Par conséquent, le Vicdessos approvisionne en minerai certaines forges hydrauliques des vallées d'Ercé et de Massat, dans le Couserans, et reçoit en échange les besoins en charbon de bois pour alimenter les forges de la vallée de Vicdessos<sup>51</sup>. A ce titre, notons qu'un texte de 1343, c'est-à-dire avant la signature du traité, atteste déjà de l'exportation du minerai de Vicdessos vers le Couserans (Verna, 2001). Ce fait montre que le Couserans recevait sans doute le minerai avant le traité d'échange. La production des moulins de ces deux vallées semble ainsi totalement dépendante du minerai de Vicdessos (Verna, 2000). Néanmoins, aucune preuve archéologique ou archéométrique n'a jusqu'ici pu prouver cet état de fait.

Si la libre exportation du minerai de Vicdessos est reconnue en 1356, elle n'est que très peu appliquée. Ainsi, le minerai du Vicdessos alimentait surtout les moulins du comté et était rarement exporté au-delà du port de Sabart.

Concernant les produits sidérurgiques, les sources historiques mettent en évidence un marché dynamique dans le Comté de Foix qui rend ainsi sa restitution complexe. Le fer des moulins ariégeois alimentait également un marché plus éloigné des lieux de production au XIII<sup>e</sup> siècle. L'axe majeur du commerce qui se dessine, et qui s'imposera à partir du XIV<sup>e</sup> siècle, est celui qui relie le Comté de Foix à Toulouse (Figure I.31). Par conséquent, les échanges se sont concentrés sur cette ville, « véritable plaque tournante du commerce régional » (Verna, 2001). A Toulouse, une partie de cet approvisionnement était consommée par les artisans urbains, l'autre partie était ensuite redistribuée dans les régions environnantes. Un deuxième grand axe de circulation, à la même période, est celui qui traverse le Laroque d'Olmes et le Mirepoix. De plus, plusieurs voies vers le sud permettent également d'accéder au Val Ferrère, au comté de Pallars, à l'Andorre, grâce aux ports de Bouet, de Siguer et de Puymorens entre autres. Par ces routes pouvait circuler du fer. Ainsi, le fer du comté serait exporté vers l'Andorre (Codina *et al.*, 2003). Sur l'ensemble de ces axes, s'opérait un commerce de produits métallurgiques. En ce sens, le haut Sabarthès pouvait également être approvisionné en fers de qualité différente<sup>52</sup>. Pour ce qui est du Couserans, beaucoup moins bien documenté du point de vue du commerce du fer, de nombreuses questions persistent sur la circulation des produits sidérurgiques au sein de cette zone ariégeoise.

On voit ainsi, à travers tous ces échanges possibles, la difficulté de saisir les conditions de distribution au sein de l'espace ariégeois. Même si les grands axes de circulation du fer peuvent être en partie restitués par les sources historiques, on peut se demander quelle était la part des importations dans le marché local d'un espace sidérurgique où la production est effective. A nous de confronter les indices historiques et archéologiques aux apports de l'archéométrie.

<sup>51</sup> Le charbon, le bois et le minerai sont acheminés par le port de Saleix., col s'ouvrant à l'est vers la vallée de Vicdessos et, au-delà, celle de la haute Ariège. Cf. Verna (2001) p.125.

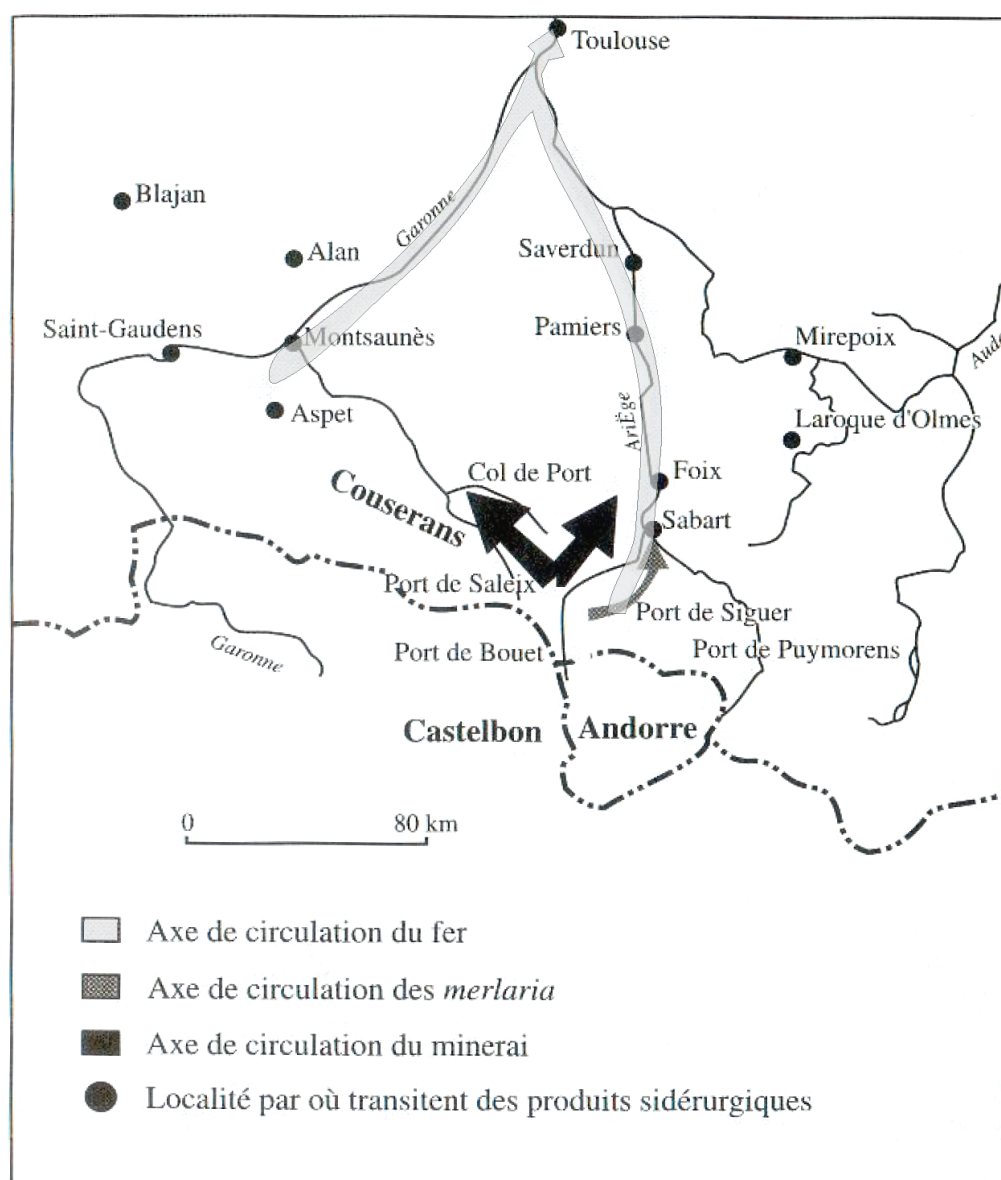
<sup>52</sup> Le fer du Minervois était importé dans le comté jusqu'en 1450. Verna (2001) p.214.

Le matériau qui s'exporte le plus couramment sur l'ensemble de la production sidérurgique est le fer (appellation *ferrum*). Il était transporté vraisemblablement sous la forme de demi-produits : fer en barres plus ou moins épaisses, en tige et en morceaux. Le fer marchand qui sort du comté est porteur d'une marque appliquée dans la ville de Foix (Verna, 2001). C'est donc sous l'appellation « fer de Foix » que le produit ariégeois est exporté. Un autre produit semi-fini, les *merlaria*, défini comme hétérogène et dont on peut extraire de l'acier naturel et du fer était également fabriqué dans le Vicdessos. Contrairement au fer de Foix, les *merlaria* semblent être en grande partie utilisées sur place. N'était livré au commerce que ce dont les hommes du Vicdessos n'avaient pas besoin.

Les mentions concernant les transports du « fer de Foix » sont rares mais les témoignages mettent en évidence une diffusion vers le Périgord entre autres. Du « fer de Foix » aboutit également à Albi au XIV<sup>e</sup> siècle. Son commerce se prolonge même vers l'Andorre et l'Aragon au début de ce siècle. Enfin, la destination de ce fer vers les rives de la Méditerranée et la Provence est également prouvée. Au XIV<sup>e</sup> siècle, l'acier originaire d'Ariège transiterait également jusqu'à Narbonne. Des mentions d'un produit qualifié de « fer fort » sur le port de Narbonne sont en effet attestées et cette désignation correspond à l'une des qualités des aciers ariégeois<sup>53</sup> (voir Annexe B). Les sources historiques indiquent que cette ville recevait aussi du fer produit du Conflent, de la Montagne Noire et de Lacaune.

Il est ainsi possible de mettre en évidence des zones de diffusion des produits sidérurgiques ariégeois. Les voies exactes empruntées par le fer de Foix restent cependant inconnues. Une zone de diffusion se dessine à l'est sans que les frontières exactes soient néanmoins saisissables. Vers l'est, en Provence, les fers concurrents sont aussi fortement présents. Ainsi, dans cette région, on trouve une aire de diffusion commune avec une autre zone de production utilisant du minerai au manganèse : la Lombardie. Nous verrons ultérieurement avec l'exemple du Palais des Papes d'Avignon que les fournitures en fer de bâtiments situés justement dans cette aire de diffusion commune peuvent donc être diverses.

<sup>53</sup> Les qualités des fers et des aciers ariégeois produits par la forge à la catalane sont désignées par la trilogie « fer doux, fer fort, fer cédant ».



**Figure I.31 – Commerce des minerais et des produits sidérurgiques du milieu du XIII<sup>e</sup> au milieu du XIV<sup>e</sup> siècle d'après Verna (2001)<sup>54</sup>**

En définitive, la complexité du marché du fer pressentie par les sources historiques au sein de la zone ariégeoise à l'époque médiévale, son dynamisme, le fait qu'il a alimenté un marché qui dépasse la sphère locale, font de l'Ariège un espace sidérurgique propice à une étude de provenance de matériaux ferreux. L'archéométrie peut permettre de dégager certaines caractéristiques de ce marché et contribuer à la restitution de la circulation du minéral et des produits ferreux ariégeois ainsi que de leur diffusion dans la région.

<sup>54</sup> La carte du commerce du minéral et des produits sidérurgiques relative à la période fin XIV<sup>e</sup> –milieu XV<sup>e</sup> siècles, proposée par C.Verna, a été reportée dans l'Annexe J.

#### IV.3. LES AUTRES BASSINS SIDERURGIQUES AU MINERAI MANGANESIFERE

D'autres bassins de production s'imposent également autour de l'Ariège (Figure I.32). Chacun d'eux résulte d'un approvisionnement en minerai riche en manganèse. Selon les sources historiques, le massif du Canigou était un bassin majeur de l'industrie sidérurgique médiévale<sup>55</sup>. Le fer du Roussillon est donc un solide concurrent pour le fer ariégeois. Les produits obtenus étaient comparables aux fers du Comté de Foix, offrant également une répartition de fers de qualités différentes. Une part importante de ce minerai était consommée par les moulins locaux, mais aussi exportée au-delà du comté du Roussillon dès la première moitié du XIV<sup>e</sup> siècle (Verna, 2000). Comme tous les minerais altérés de substitution de la chaîne pyrénéenne, les minerais du massif du Canigou sont pauvres en phosphore et enrichis en manganèse. Le minerai de fer du Canigou, extrait le plus couramment des mines du groupe de Batère<sup>56</sup>, est donc également très « typé » du point de vue de sa teneur en manganèse ( $4 < \%_{\text{mass}} \text{MnO} < 5$ )<sup>57</sup>. Les sidérites manganésifères sont abondantes dans le district de Batère.

Il ne faut oublier, non plus, les monts de Lacaune formant avec la Montagne Noire un bassin sidérurgique vaste. Ils étaient l'un des pôles de production du fer dans le royaume de France<sup>58</sup> (Verna, 2000 ; 2009). Leurs gisements sont d'origine hydrothermale filonienne. Ce sont les parties sommitales altérées, ou les chapeaux de fer, formées d'oxydes et hydroxydes de fer résultant de l'altération d'un filon minéralisé de sulfure qui ont été exploitées. Ces chapeaux sont relativement débarrassés des sulfures et enrichis en goethite ou limonite (Ploquin, 2000). Ils contiennent également une part importante de manganèse ( $1 < \%_{\text{mass}} \text{MnO} < 3$ ) (Jarrier, 1993 ; Coustures et *al.*, 2003). Aucun de ces minerais ne contient de soufre ou de phosphore.

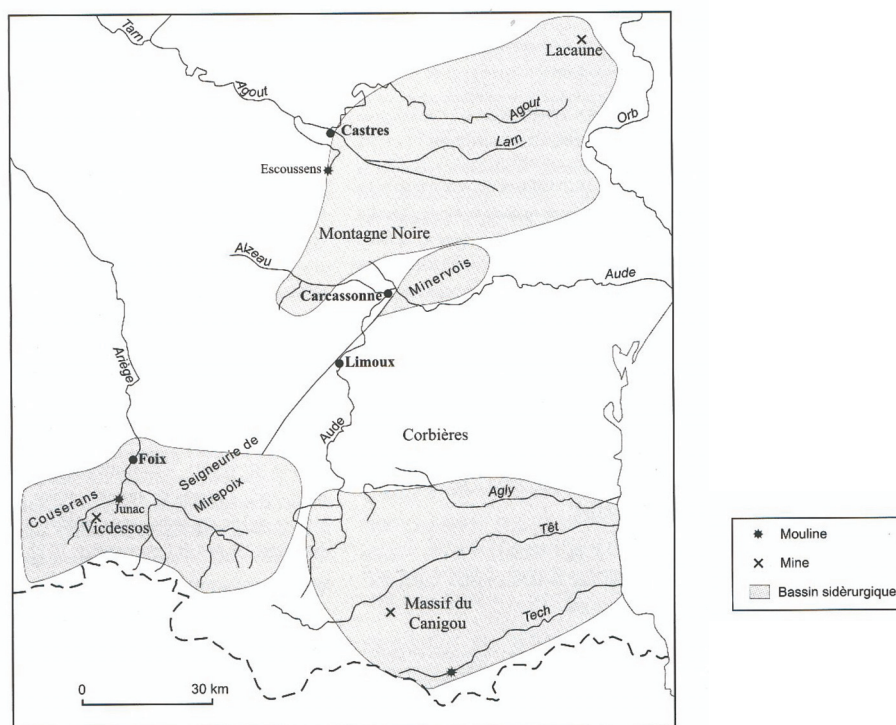
<sup>55</sup> Le minerai du massif du Canigou était exporté vers le royaume de France dès le XIV<sup>e</sup> siècle et même vers l'Italie à la fin du XV<sup>e</sup> siècle. A ce sujet, consulter : Hesse (1964) p. 251-266 ; Romestan (1974) p.361-375 ; Verna (2001) p.213.

<sup>56</sup> Au Sud du massif du Canigou, dans la vallée du Tech.

<sup>57</sup> Résultats fournis par la base de données PalSid.

<sup>58</sup> « Le fer, que l'on voyait sortir des moulins de Lacaune, était vendu sous forme de *prim* fer (petit fer). Il s'achetait couramment sur les marchés de l'Albigeois et du Rouergue ». Verna (2000), p. 72.





**Figure I.32 – Les trois grands bassins sidérurgiques : le bassin alimenté par la mine de Rancié, celui formé par la Montagne Noire et les monts de Lacaune et celui construit autour des mines du Canigou (fin XIII<sup>e</sup> - XV<sup>e</sup> siècle) (d'après Verna (2000))**

Une classification des différents types de minerais de fer des mines du Mont Rancié (Ariège), du massif du Canigou et de la Montagne Noire est proposée dans le Tableau I.5.

**Tableau I.5 – Classification des principaux minerais de fer des mines de Rancié, du Massif du Canigou et de la Montagne Noire (Mussy, 1868 ; Tollon, 1964 ; Mangin, 2004)**

Type de minerai	Variétés	Gangue	Remarques
<b>RANCIE</b>			
Mélange d'hématite brune et rouge qui compose la majeure partie du gisement	mine <i>ferrue</i> ou <i>forte</i>	Siliceuse	Comprend de l'hématite et de la goethite.
Carbonaté dit <i>noir</i> transformé en fer oxydé rouge très peu hydraté.	mine <i>douce</i> ou <i>noire</i>	Quartz	Assez riche en manganèse.
Mélange pauvre de minerai <i>ferru</i> et de quartz. La gangue de quartz est trop abondante	mine <i>pauvre</i>	Quartz	Commun au toit du gîte
Minerai mélangé de gangue schisteuse		Schisteuse	
Mélange rare de minerai <i>noir</i> , quartz et fer carbonaté décomposé pauvre	mine <i>pauvre</i>	Quartz	
Autres types de minerais non exploitables	mine <i>pauvre</i>		

<b>MASSIF DU CANIGOU (Batère)</b>			
Sidérite originelle qui a produit la limonite par altération.	mine blanche		Pauvre en soufre et phosphore. Riche en manganèse.
<b>MONTAGNE NOIRE</b>			
Chapeaux de fer sur filon sulfuré.			Pauvre en soufre et phosphore. Riche en manganèse.

#### IV.4. L'ESPACE DE PRODUCTION LOMBARDE

Dans les Alpes italiennes, les provinces de Brescia et Bergame (Lombardie) constituent une des plus importantes zones d'activités sidérurgiques qui a occupé une place essentielle dans l'économie du fer à l'époque médiévale. Dans les vallées lombardes, comme pour les Pyrénées ariégeoises, les métiers du fer sont bien intégrés à la culture montagnarde et à l'économie d'échange (Braunstein, 2003). Les vallées où est exploité le minerai communiquent en particulier avec les grandes villes que sont Bergame et Brescia.

Le district minier de Lombardie possède de nombreux gîtes ferifères : spathique et sidéritique. Les gisements de la Lombardie correspondent à des minerais de substitution pour lesquels la sidérite comprend un taux important de manganèse. De la barytine ( $\text{BaSO}_4$ ), minéralisée dans les encaissants calcaires, est retrouvée en abondance dans les filons des Alpes italiennes. Les dépôts stratiformes incluent de la sidérite ainsi que de l'hématite dans une gangue carbonatée. Les minerais lombards sont ainsi typés du point de vue de leur composition chimique : riche en manganèse, mais aussi en baryum (Tableau I.6).

**Tableau I.6 – Exemples de compositions de minerais lombards (Piazza-lunga) (Tizzoni, C.C., 2000)**

		<b>TIZ 021</b>	<b>TIZ 031</b>	<b>TIZ 033</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	%	10,51	9,65	38,63
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	%	0,59	0,53	6,71
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	%	68,12	87,60	35,56
<b>MnO</b>	%	8	1,39	8,15
<b>MgO</b>	%	0,09	-	0,29
<b>CaO</b>	%	0,05	0,02	0,07
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	%	-	-	-
<b>K<sub>2</sub>O</b>	%	0,06	0,04	1,95
<b>TiO<sub>2</sub></b>	%	0,02	0,02	0,19
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	%	0,15	0,02	0,30
<b>Ba</b>	ppm	3533	491	4554
<b>Rb</b>	ppm	2	<1	32
<b>Sr</b>	ppm	186	48	290
<b>V</b>	ppm	11	31	69
<b>Zr</b>	ppm	16	14	53

Dans les Alpes, l'extraction et le traitement du minerai de fer semblent être peu développés avant le XIII<sup>e</sup> siècle contrairement au cas de l'argent. La métallurgie du fer se substitue à celle de l'argent entre la fin du XIII<sup>e</sup> siècle et le milieu du XIV<sup>e</sup> siècle (Belhoste, 2001). L'utilisation de l'énergie hydraulique se généralise dans le traitement du minerai de fer après s'être imposée pour l'affinage de l'argent. Appliquée au marteau de forge dans un premier temps, l'hydraulique semble être mise au service de la ventilation des foyers au XIII<sup>e</sup> siècle. Au milieu de ce siècle apparut la *fusina* à fer, associée au *furnus* (atelier qui réduisait le minerai de fer), qui transformait le produit de réduction brut (*ferrum crudum*) en *ferrum coctum* (Belhoste, 2001). Le produit final s'opérait ainsi en deux étapes. L'usage de la soufflerie hydraulique pour le *furnus* augmentait la taille de la masse dans le fourneau, ce qui permettait d'accroître son hétérogénéité et d'obtenir des parties plus ou moins carburées. M. Arnoux émet l'hypothèse que l'opération aurait ensuite pour objectif de former un produit homogène à partir d'une masse hétérogène par un traitement thermique<sup>59</sup> mis en œuvre dans la *fusina* (Arnoux, 2001). La *fusina* et certainement aussi l'emploi de minerais manganésifères permettaient d'obtenir toutes sortes de produits, notamment de l'acier. Cet équipement assurait une qualité de produits marchands qui sont mis sur le marché. Ces procédés de fabrication de l'acier ont fait la réputation des métallurgistes bergamasques. La *fusina* s'est ensuite transformée entre la fin du XIII<sup>e</sup> siècle et le milieu du XIV<sup>e</sup> siècle.

La métallurgie du fer en Lombardie s'oriente ainsi vers les fabrications principalement aciéreuses. Entre le XIII<sup>e</sup> siècle et le milieu du XV<sup>e</sup> siècle, les vallées bergamasques et brescienes produisaient l'acier le plus abondant et le plus réputé en Europe. Les vallées exportent, entre autres, fil de fer, couteaux, armes et armures (Menant & Cucini Tizzoni, 2001). Nous reviendrons dans le paragraphe suivant sur la production spécifique des armures et son exportation. Les études s'accordent à montrer que l'industrie du fer dans les Alpes italiennes est performante et largement exportatrice (Belhoste, 2001). L'acier lombard est livré au marché et circule sur les axes commerciaux d'extension lointaine. Il était par exemple expédié à Gênes qui le distribuait dans toute la Méditerranée, à Narbonne et Barcelone entre autres (Braunstein, 2001). Par conséquent, la diffusion des aciers lombards va se heurter à celle des produits d'autres espaces sidérurgiques mettant ainsi en avant une aire de diffusion commune dans le sud de la France.

#### IV.5. LES EXPORTATIONS DES ARMURES DE LOMBARDIE

Une grande partie de l'industrie sidérurgique, au Moyen Âge et à l'époque moderne, a été consacrée à la production d'armes et d'armures. Au début du XVI<sup>e</sup> siècle, les principaux centres de production d'armures sont l'Allemagne du Sud (Nürnberg, Augsbourg notamment), et l'Italie du Nord (Milan et Brescia) (Williams, 1991).

<sup>59</sup> En plus d'un traitement mécanique en rompant la masse et en triant les morceaux.

Au Moyen Âge, l'un des débouchés principaux des fers carburés et des aciers lombards était l'industrie d'armement. De nombreuses *fucine*<sup>60</sup> fonctionnaient dans les vallées. En 1549, à peu près 650 tonnes d'acier sont exportées par le Bresciano et le pays bergamasque. Une grande partie de ces exportations fournissait les ateliers urbains installés à Bergame, Brescia et Milan (Braunstein, 2001). L'Italie du Nord offrait aussi un essaimage de centres armuriers capables de satisfaire les besoins du pays. Elle exportait aussi, à une très grande échelle internationale, principalement par le Milanais, une part importante des armes et des armures à la fin du XIV<sup>e</sup> siècle.

De nombreux échantillons d'armures italiennes, datant des XIV<sup>e</sup>-XVI<sup>e</sup> siècles, ont été étudiés par A. Williams<sup>61</sup>. Ces recherches ont porté sur la caractérisation de la matrice métallique par métallographie et sur l'analyse en éléments majeurs de quelques inclusions par EDS (Williams, 1991 ; 2003). L'auteur a mis en évidence deux types d'armures, celles de bonne qualité et les armures de mauvaise qualité réservées à la troupe. Quatre types d'inclusions ont également été caractérisés. A partir de ces résultats, l'auteur a cherché à identifier le procédé à l'origine des armures étudiées. Aucune étude de provenance n'a été effectuée à ce jour sur de tels échantillons. Cependant, les armures ne sont pas toujours signées d'une marque de fabrication par les artisans. Aussi, l'attribution d'une origine milanaise ou brescienne par les historiens, et pour de nombreuses armures, repose sur des études stylistiques et techniques

#### IV.6. LE PALAIS DES PAPES D'AVIGNON

Dans le secteur de la construction monumentale, de grands édifices du Moyen Âge ont été élevés à partir de l'utilisation massive de fers d'œuvre (tirants, agrafes, crampons, ...) (Bernardi & Dillmann, 2005 ; L'Héritier *et al.*, 2007). Les matériaux ferreux ont été massivement employés dans la construction monumentale aussi bien militaire avec l'exemple du Donjon du château de Vincennes (XIV<sup>e</sup> siècle) que civile et religieuse, comme nous allons le voir avec l'exemple du Palais des Papes d'Avignon. Les cathédrales gothiques telles que celle de Beauvais sont désignées comme de véritables dentelles de fer (Dillmann, 2007).

Le Palais des Papes d'Avignon est un grand bâtiment de la fin du Moyen Âge localisé dans l'aire de diffusion commune de plusieurs grandes zones de production sidérurgique telles que l'Ariège et la Lombardie. De nombreux éléments métalliques utilisés dans la construction sont encore visibles dans différentes parties du chantier. Les études réalisées par Dillmann & Bernardi (2003) et Dillmann *et al.* (2004) sur les tirants de fer du palais ont permis d'apporter quelques éléments de réflexion sur l'usage qui a été fait des matériaux ferreux dans la

<sup>60</sup> Philippe Braunstein chiffre le nombre de *fucine* à 200 environ vers 1570.

<sup>61</sup> Notons que ces échantillons ont, généralement, une taille inférieure à 10 mm<sup>2</sup> tandis que celle des inclusions non métalliques est comprise entre 10 et 100 micromètres. L'auteur souligne la difficulté d'analyser d'aussi petites inclusions.

construction et sur leur provenance. Différents minerais semblent avoir été utilisés pour la réalisation des tirants. Ainsi, certains de ces fers auraient pour origine un minerai riche en manganèse. Ces différents indices laissent penser que le forgeron qualifié de « maître des ferrures » et fournisseur exclusif du palais s'approvisionnait en plusieurs sources. Cependant, l'origine exacte de ces fers de construction demeure à ce jour inconnue. Aussi, les courants commerciaux entre la ville d'Avignon et les espaces sidérurgiques n'ont pas encore été validés. Les lieux de production fournissant les chantiers du palais restent ainsi un point à éclaircir. On voit donc que l'utilisation du métal dans la construction du Palais des Papes d'Avignon renvoie à la problématique ayant trait à la provenance des fers de cet édifice monumental et en particulier à la confrontation avec les hypothèses de provenance ariégeoise et lombarde.

Aucune mention sur l'aboutissement du fer du Vicdessos à Avignon n'est attestée. Cependant, il a déjà été évoqué la diffusion du fer de Foix, de part sa qualité, jusqu'en Provence. Si le fer ariégeois atteint cette région, et si du fer de Foix est utilisé à Arles<sup>62</sup>, on ne peut exclure son acheminement jusqu'à Avignon. Il ne nous paraît donc pas inutile de citer l'espace ariégeois comme source possible d'approvisionnement pour ce cas d'étude. Mais la ville d'Avignon est située dans une région où se disputent les marchés de différentes grandes zones de production. On pouvait apparemment se procurer un fer originaire du pays de Gier et du Furans, le fer dit « de Lyon » (Verna, 2001). Or, cette appellation marchande est aussi celle des produits dauphinois que l'on retrouve sur les marchés (Braunstein, 2003). Ainsi, la région du Dauphiné, à Alleverd, où est attestée la pratique de la réduction directe et qui a occupé une place majeure dans l'économie du fer médiéval ne peut être oubliée. Les Alpes dauphinoises sidérurgiques travaillent également un minerai à forte teneur en manganèse ( $4 < \%_{\text{mass}} \text{MnO} < 7$ ) et sont reconnues pour la qualité de leur acier et de leur fer. Cette région bénéficie depuis le début du XIV<sup>e</sup> siècle d'un équipement<sup>63</sup> favorisant une production massive de fer marchand. Enfin, du fer italien, fer toscan, lombard et génois, était également présent à Avignon (Verna, 2001). Ce fer était importé par le facteur Francesco di Marco Datini qui a mis en place, entre autres<sup>64</sup>, un axe majeur du commerce de l'acier liant Milan à Gênes et à Avignon au XIV<sup>e</sup> siècle (Braunstein, 2001). Le maître d'oeuvre en charge d'acheter les fers du palais passait-il commande de produits métallurgiques auprès du siège avignonnais d'une des compagnies lombardes ? On ne peut rejeter cette hypothèse d'autant plus que nous avons pu voir que le minerai lombard était également manganésifère. Pour ce qui est de la Montagne Noire, aucune source ne mentionne l'arrivée de la production de ses moulins dans la ville d'Avignon. Cependant, dans la mesure où cet espace a abrité une importante activité sidérurgique dès l'époque gallo-romaine, et qu'il est suffisamment proche d'Avignon, on ne peut exclure cette

<sup>62</sup> Employé lors des travaux de réfection de la Tour du Lion.

<sup>63</sup> Dans le Dauphiné, l'utilisation de l'énergie hydraulique se généralise dans le traitement du minerai de fer à partir des années 1260. D'abord appliquée au marteau de forge, elle l'est ensuite à la ventilation des foyers au XIII<sup>e</sup> siècle. Au début du XIV<sup>e</sup> siècle, tous les « martinets » connus du Dauphiné sont sur l'eau.

<sup>64</sup> Datini a également construit une antenne permanente à Brescia.

possibilité. Néanmoins, cette piste d'approvisionnement est moins probable que les sources précédemment avancées.

En définitive, Avignon est une ville où les hommes du travail du fer avaient vraiment le choix en ce qui concerne le marché du fer (fers alpins, fers italiens, fers bourguignons, ...). De plus, les preuves existent quant à la présence du fer de Foix à Arles, en Provence, près d'Avignon. Ces nombreuses sources d'approvisionnement éventuelles font du Palais des Papes un bâtiment idéal pour une étude de provenance.

## V. BILAN ET CONFRONTATIONS

◆ D'un point de vue méthodologique, ce bilan bibliographique a permis de dégager plusieurs points clefs sur la problématique ayant trait aux études de provenance des objets ferreux :

- Le recours aux éléments qui se fractionnent complètement vers le déchet (Al, Si, Mg, Sr, Rb, La, U, ...) est un outil intéressant (Leroy, 1997 ; Coustures *et al.*, 2003 ; Schwab *et al.*, 2006). Cet outil n'est efficace que si on utilise des rapports de concentration. Alors l'analyse des minerais, des scories, et des inclusions des objets permet d'établir une signature chimique non altérée par les différentes opérations d'élaboration. Pour les éléments majeurs, mineurs et traces abondantes, il y a toujours des risques de sources de contamination qui modifient les rapports. Dans les études citées, la mise en œuvre de la signature chimique se heurtait à ce risque de pollution. Si dans certaines études aucune pollution n'est attestée (Coustures *et al.*, 2003), d'autres cas en rendent clairement compte (Desaulty, 2008). Les sources de pollution sont donc variables d'un site à l'autre. Par conséquent, l'étude de provenance doit être couplée à une bonne connaissance de la chaîne opératoire (pollution, comportement des éléments).
- Une étude de provenance doit utiliser, de manière complémentaire, les informations apportées par les éléments majeurs et traces. Les éléments majeurs peuvent, dans une première approche, traduire l'utilisation d'un minerai de signature forte (minerai phosphoreux, minerai manganésifère, etc.) (Leroy, 1997 ; Buchwald & Wivel, 1998). Si les rapports de ces éléments ne peuvent être utilisés en raison d'un risque de pollution ou de leur caractère sidérophile, la présence ou l'absence de certains éléments peut, en revanche, être un premier indicateur de provenance (présence de phosphore dans les « bog ores », de manganèse pour le site des Martys, de calcium pour la minette lorraine) ou, *a minima*, un moyen d'exclure l'usage de minerais fortement typés en cas d'absence de ces éléments dans les inclusions d'un objet d'origine inconnue.
- Nous avons vu que l'analyse bivariée était efficace pour exclure une hypothèse de provenance (Desaulty, 2008 ; Desaulty *et al.*, 2009). En revanche, cette approche ne semble

pas adaptée pour valider une origine. En effet, la correspondance de quelques rapports peut être un élément de présomption mais ne peut en aucun cas être une démonstration absolue pour prouver une origine. Chaque rapport d'éléments est une source d'informations pour la région étudiée et doit être considéré. Les comparaisons seront statistiquement plus valables si elles sont basées sur un plus grand nombre de rapports. L'analyse de statistique multivariée devient, dans ce cas, indispensable. Dans notre travail, nous utiliserons donc un traitement multivarié des analyses de composition. Les remarques faites sur les diverses approches de ce type de traitement ont mis en évidence les informations spécifiques apportées par les différentes méthodes et notamment par la classification hiérarchisée et l'analyse discriminante.

Bénéficiant des travaux déjà menés sur les aspects de provenance, une première étape à ce travail sera de mettre au point une méthodologie basée sur l'approche multivariée en tenant compte uniquement des éléments, majeurs et traces qui ne sont pas pollués au cours des différentes étapes de la chaîne opératoire directe. Cette méthode s'affranchit donc volontairement des risques de contamination. Il sera, par conséquent, nécessaire d'accompagner cette recherche d'une étude du comportement des éléments majeurs et traces.

♦ Ce travail de recherche s'intéresse à des espaces sidérurgiques, l'Ariège principalement mais aussi la Lombardie, pour lesquels les minerais sont fortement caractérisés du point de vue de la composition chimique : ils sont riches en manganèse. Les observations apportées par les sources historiques ou de précédentes études menées sur ces espaces permettent d'orienter cette recherche selon trois cas d'applications particuliers :

- **L'étude du marché d'un espace sidérurgique : l'Ariège**

Du XIII<sup>e</sup> au XV<sup>e</sup> siècle, la production des moulins de cet espace sidérurgique a alimenté un marché à l'échelle de la sphère locale mais aussi à une échelle plus lointaine. Les échanges de minerais et de produits sidérurgiques, ainsi que leur diffusion, ont été pressentis par les sources historiques. Afin de préciser ces échanges, il est intéressant d'étudier l'origine de fers retrouvés en Ariège mais aussi en dehors de l'espace sidérurgique. Nous testerons ainsi l'hypothèse de la présence de fer ariégeois à Capestang. Pour ce faire, il apparaît légitime de « pister » la signature ariégeoise dans les éléments ferreux utilisés pour la construction d'édifices rattachés à la ville.

- **L'étude de l'approvisionnement en fer dans la construction monumentale : le Palais des Papes (aux confins de plusieurs espaces sidérurgiques dont la Lombardie et l'Ariège)**

Les sources historiques apportent un éclairage sur le marché des produits sidérurgiques à Avignon et sur les différentes fournitures envisageables des fers d'œuvre du Palais des Papes. Ce bâtiment se situe dans la zone de diffusion commune de plusieurs espaces sidérurgiques dont l'Ariège et la Lombardie. Cette étude permettra d'apporter des indices

sur l'approvisionnement des chantiers du palais par l'analyse de certains fers de construction.

▪ **L'étude de la compatibilité d'une origine donnée : les armures dites lombardes**

Nous vérifierons l'origine d'échantillons d'armures pour lesquelles une provenance lombarde a été attribuée à partir d'une étude stylistique.

◆ Pour répondre aux objectifs fixés, cette étude s'appuiera sur les points suivants :

- La mise en place d'un corpus de référence pour définir la signature chimique des espaces étudiés (Ariège et Lombardie) : les minerais, les déchets et les produits issus de sites archéologiques des espaces sidérurgiques ariégeois et lombard seront analysés. Les échantillons d'une réduction expérimentale seront également étudiés afin de préciser le comportement des éléments lors de la réduction du minerai. Ce corpus permettra *in fine* de caractériser les bassins sidérurgiques et de pister la signature dans les inclusions des objets. Pour l'étude du marché ariégeois, des objets ferreux d'origine inconnue de différents sites archéologiques en Ariège seront sélectionnés.
- L'utilisation de méthodes expérimentales adaptées à l'analyse d'échantillons macroscopiques (minerais et scories) et microscopiques (inclusions dans les objets) : en plus des méthodes conventionnelles, des techniques adéquates devront être employées pour l'analyse des éléments traces. Une méthode spécifique à l'analyse des plus petites inclusions devra être développée (cas des armures par exemple). Le détail des méthodologies et des techniques expérimentales utilisées sera présenté dans le chapitre suivant.
- Enfin, comme cela a déjà été vu, la mise en place d'une méthodologie basée sur l'approche multivariée et son emploi pour résoudre les questions à caractère historique que nous venons de poser.





## **Chapitre II :**

**TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES,  
PROTOCOLES ANALYTIQUES**



## Chapitre II

### TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES, PROTOCOLES ANALYTIQUES

POUR RÉPONDRE AUX OBJECTIFS VUS dans le Chapitre I, il nous faut entreprendre deux types d'analyses : d'une part, la caractérisation macroscopique des minerais et des scories, et d'autre part, la détermination de la composition élémentaire des inclusions contenues dans le métal des objets archéologiques.

Ce deuxième chapitre est divisé en trois parties, qui détaillent la méthodologie expérimentale que nous avons mise en place pour l'étude des échantillons archéologiques, géologiques mais également ceux issus de réductions expérimentales. La présentation de la démarche analytique constitue la première partie. Seront ensuite exposées les méthodes d'analyse propres à l'étude des minerais et des scories. La dernière partie sera consacrée à l'étude des objets archéologiques et plus spécifiquement à l'analyse des inclusions. Après l'exposé des techniques classiques d'observation et d'analyse, nous développerons les deux techniques mises en œuvre dans ce travail pour l'analyse élémentaire en traces des (micro)-inclusions : la spectrométrie de masse avec prélèvement par ablation laser et la micro-fluorescence des rayons X en géométrie confocale sous rayonnement synchrotron.

## I. MÉTHODOLOGIE ANALYTIQUE

Extraire l'ensemble des informations nécessaires à notre étude a nécessité la mise en œuvre d'une méthodologie adaptée aux différents types d'échantillons. Cette combinaison de méthodes a permis d'appréhender les hétérogénéités, aux échelles microscopique et macroscopique, des minerais, des scories et des objets. Le schéma descriptif des analyses menées, de façon systématique, sur chaque type d'échantillon est présenté dans la Figure II.1.

Avant analyse, les échantillons subissent une préparation particulière, spécifique à chaque type d'analyse. Les minerais et les scories sont broyés. Une partie représentative de ces échantillons est sélectionnée et transformée en poudre homogène. Les objets archéologiques sont, quant à eux, étudiés en coupe transverse. Cette préparation permet une approche multi-échelle de l'objet.

Pour la composition des éléments majeurs et la caractérisation structurale des minerais et des scories, nous nous sommes référés aux techniques classiques d'analyse, la Spectrométrie Dispersive en Energie (EDS pour *Energy Dispersive Spectrometry*) et la Diffraction des Rayons X (DRX). Une quantité de poudre de 30 à 150 mg permet ensuite l'étude des éléments présents à l'état de traces par analyse par activation neutronique instrumentale (INAA pour *Instrumental Neutron Activation Analysis*) et par spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif (ICP-MS pour *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*). L'étude par ICP-MS implique une préparation supplémentaire de mise en solution. Ce travail a nécessité que nous développions un nouveau protocole de minéralisation publié dans Mariet *et al.* (2008).

La caractérisation des objets archéologiques débute par l'observation microscopique de la coupe transversale, polie, permettant de cerner les différentes zones de l'objet. Une analyse métallographique a été réalisée sur les coupes transversales polies des objets pour déterminer la nature de leur matrice métallique. Cette observation permet également de mettre en évidence les éventuelles lignes de soudure. Pour établir la composition globale en éléments majeurs des inclusions non métalliques, une analyse microscopique est réalisée par EDS. Cette étape est suivie par l'analyse des éléments traces. Des études récentes (Coustures *et al.*, 2003 ; Desaulty, 2008) ont montré que la spectrométrie de masse couplée à un plasma inductif avec prélèvement par ablation laser (LA-ICP-MS) est une méthode performante pour une telle analyse dans une matrice inclusionnaire. Une grande majorité des inclusions ont donc été étudiées avec cette technique. Cependant, celle-ci limite l'étude aux plus grosses inclusions (>80  $\mu\text{m}$  environ). Aussi, une technique mettant en œuvre un microfaisceau est indispensable pour sonder les plus petites d'entre elles. C'est la raison pour laquelle nous avons été amenés à utiliser la micro-Fluorescence des rayons X sous Rayonnement Synchrotron ( $\mu\text{XRF}$  sous RS). Il est aussi nécessaire de considérer le pouvoir pénétrant du faisceau dans l'inclusion. Une géométrie confocale a été associée au montage afin de maîtriser la profondeur d'analyse.

Nous allons à présent décrire les différentes étapes de cette démarche analytique dans l'ordre de leur mise en œuvre.

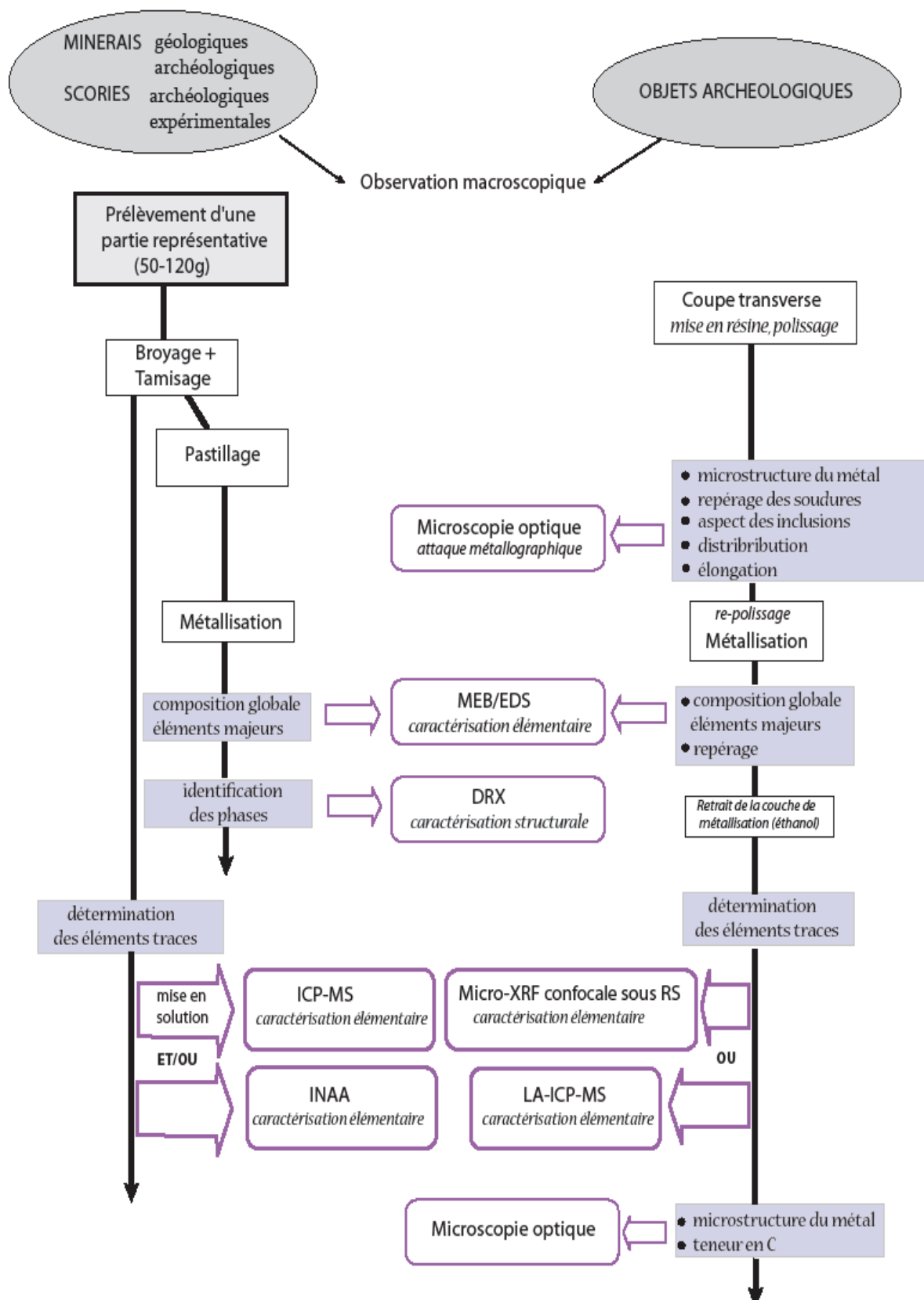


Figure II.1 – Démarche analytique appliquée à chaque type échantillon

## II. ÉTUDE MACROSCOPIQUE DES MINÉRAIS ET DES SCORIES

### II.1. PRELEVEMENTS ET PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS

Les échantillons de minerais et de scories doivent être broyés de manière à pouvoir les rendre homogènes et à obtenir entre 50 et 120 g de poudre. Pour ce faire, ils sont concassés dans un broyeur à mâchoires en acier, réduits en poudre dans un broyeur en agate, avant d'être tamisés à 125  $\mu\text{m}$ . À partir de cette poudre homogénéisée, des prises de 120 mg ou de 50 mg destinées respectivement aux analyses par INAA et ICP-MS sont prélevées.

Pour les scories, les éventuels fragments métalliques sont retirés après broyage en utilisant un aimant. Toutefois, des scories coulées sont choisies préférentiellement, échantillons homogènes ne contenant pas de fragments métalliques.

Des pastilles sont ensuite préparées à partir de ces poudres pour les analyses EDS et structurale.

### II.2. COMPOSITION EN ÉLÉMENTS MAJEURS

La quantification de la composition des éléments majeurs est obtenue par EDS couplée au MEB (Microscope Electronique à Balayage). Le microscope utilisé est un Stéréoscan 120 de Cambridge Instruments. Il est pourvu d'un détecteur de Si(Li) à fenêtre mince de béryllium et d'un système d'acquisition rendant possible une estimation de la composition élémentaire jusqu'à l'oxygène avec une limite de détection de l'ordre du pourcent, une résolution spatiale microscopique – jusqu'au  $\mu\text{m}^2$  en surface de l'échantillon – et une profondeur d'analyse de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ . La limite de détection est de l'ordre de 0,5% pour la détection EDS des éléments de numéro atomique supérieur au magnésium. On considère ici que l'erreur relative commise sur le dosage des éléments majeurs est de 2%. Pour les éléments dont la teneur est comprise entre 0,5% et 1%, l'erreur relative sera de 10% tandis que pour des teneurs inférieures à 0,5%, elle sera de 100%. Pour chaque analyse, les résultats sont exprimés en teneur massique pour tous les éléments, y compris l'oxygène. Puis, les résultats sont convertis en pourcentage massique d'oxydes, c'est-à-dire : FeO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MnO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, CaO, TiO<sub>2</sub>, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Avec cette notation, la valence est respectée pour chaque élément. Pour le fer, on suppose dans un premier temps que la valence est +2. En déduisant de la teneur en fer, celle de l'oxygène associé dans le cas de FeO et en comparant avec celle effectivement mesurée sur l'échantillon, on peut vérifier le respect de la valence.

La totalité de la surface de la pastille est donc analysée et une teneur moyenne globale est calculée. Pour la plupart des échantillons de cette étude, les analyses en EDS peuvent être considérées comme quantitatives. En effet, ils ne contiennent pas d'éléments majeurs non

détectés et/ou non dosés, c'est-à-dire plus légers que l'oxygène. Ce n'est, cependant, pas le cas pour les échantillons de minerais constitués de sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) ou de goethite ( $\text{FeOOH}$ ). Dans ce cas, les teneurs ne sont pas déterminées de manière absolue. En revanche, il est toujours possible de considérer les rapports élémentaires.

### II.3. COMPOSITION EN ELEMENTS TRACES

Deux techniques ont été employées afin de déterminer les compositions en éléments traces des minerais et de scories : l'INAA et l'ICP-MS. Ces deux techniques nous ont semblé être les plus adaptées car elles sont dotées d'une excellente sensibilité et permettent une analyse globale des échantillons ainsi qu'un dosage précis d'un nombre important d'éléments traces.

#### ▪ Analyses ICP-MS

Une partie des analyses en ICP-MS a été réalisée au laboratoire Pierre Süe (LPS)<sup>65</sup>. Une autre a été effectuée en faisant appel aux services du groupe ALS Chemex Laboratory (Vancouver)<sup>66</sup>.

L'appareillage du LPS est un spectromètre de masse quadripolaire (ICP-MS Thermo Electron X7 ICP-MS<sup>67</sup>). L'échantillon est mis en solution. Un passeur d'échantillons (type AS 90), couplé à une pompe péristaltique introduit la solution dans une chambre de vaporisation. Les nombres de coups sont convertis en concentrations grâce à l'utilisation de deux types de calibrations : méthode des courbes de calibration et méthode des ajouts dosés. Le protocole de mesures est en tout point identique à celui utilisé par Desaulty *et al.* (2008). Cependant, dans son approche, la procédure de minéralisation mise en place par Desaulty *et al.* (2008) est basée sur l'attaque acide d'une solution  $\text{HF-HClO}_4$ . Cette procédure est coûteuse et, utilisant de l'acide fluorhydrique, relativement dangereuse. Nous avons donc choisi de la modifier en remplaçant le mélange  $\text{HF-ClO}_4$  par une solution de  $\text{NH}_4\text{F}$ . Il a donc fallu mettre en place un nouveau protocole de minéralisation qui s'est avéré, par la suite, plus efficace du point de vue des incertitudes relatives. Nous avons choisi d'effectuer une minéralisation acide sur bain de sable ( $220^\circ\text{C}$ ) dans des bombes en Téflon. Cette méthode permet une complète dissolution de l'échantillon tout en apportant une faible contamination et d'avoir une bonne limite de détection. Nous avons publié le détail de la procédure qui est consignée dans l'Annexe S (Mariet *et al.*, 2008).

Concernant les analyses effectuées par le groupe ALS Chemex<sup>68</sup>, l'efficacité de la procédure de dissolution ainsi que du protocole de mesures a été régulièrement vérifiée en comparant les

<sup>65</sup> Ces analyses ont été réalisées en collaboration avec l'équipe du GAEL (Groupe d'Analyse Élémentaire) du laboratoire Pierre Süe.

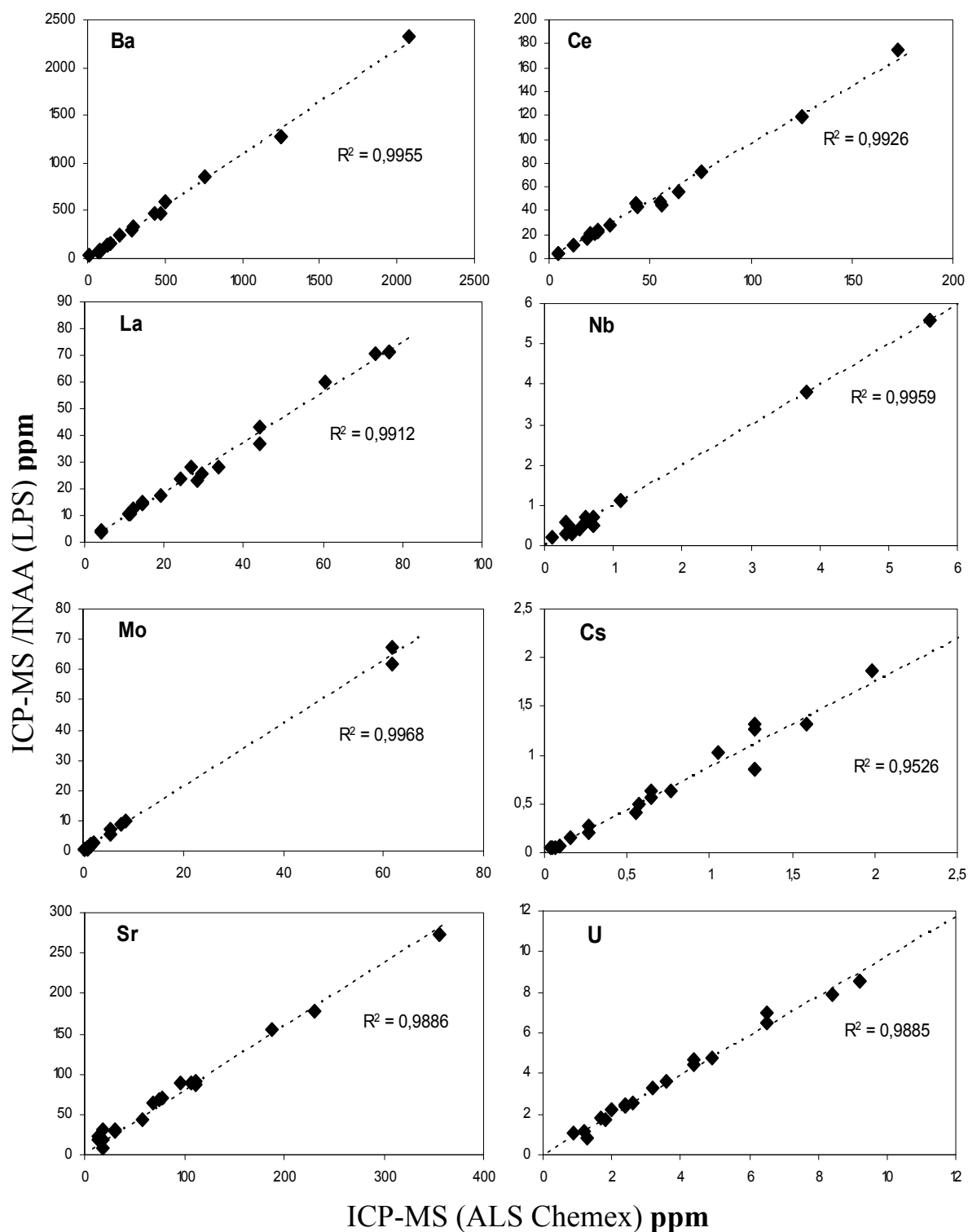
<sup>66</sup> ALS Laboratory Group, Analytical chemistry and testing services, Vancouver.

<sup>67</sup> Thermo Fisher Scientific.

<sup>68</sup> Protocoles ME-MS61 et ME-MS81.



résultats avec ceux obtenus par ICP-MS et INAA au LPS. Les résultats de cette intercomparaison pour quelques éléments traces sont illustrés dans la Figure II.2. Il s'avère que, pour tous les éléments, les résultats sont extrêmement satisfaisants.



**Figure II.2 –** Courbes d'intercomparaison entre les teneurs des éléments traces déterminées par ICP-MS à l'ALS Chemex et ICP-MS/INAA au LPS. Pour une comparaison détaillée entre les teneurs ICP-MS et INAA obtenues au LPS, se référer à notre publication Mariet et al. (2008)

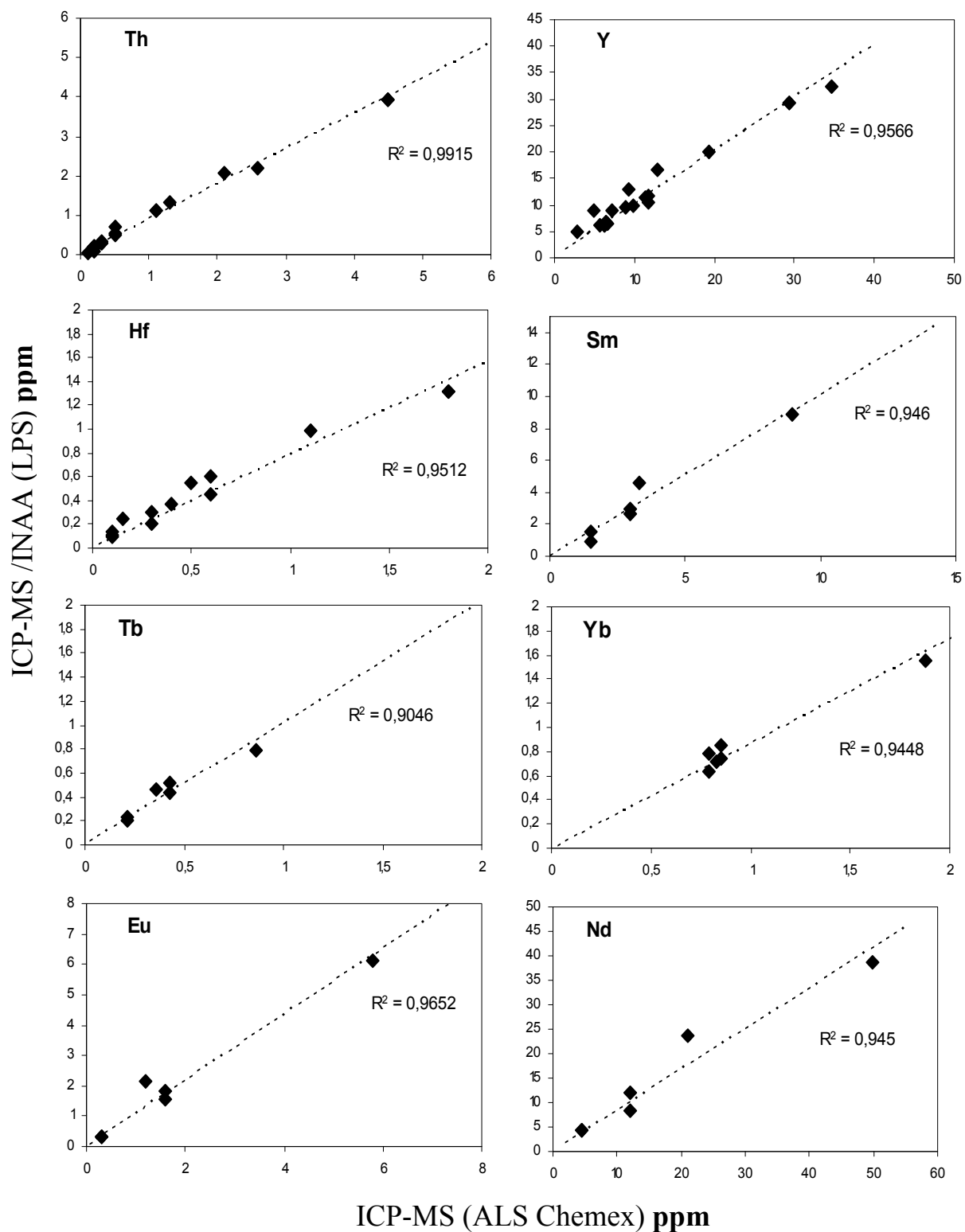


Figure II.3 – (Suite)

▪ Analyses INAA

Les analyses par activation neutronique ont été réalisées au laboratoire Pierre Süe<sup>69</sup> (Joron *et al.*, 1997). L'INAA a servi de technique de référence afin de valider les mesures effectuées par ICP-MS à la suite du nouveau protocole de minéralisation.

Le Tableau II.1 dresse le bilan des éléments, avec leur limite de détection, qui ont été dosés sur les échantillons de minerais et de scories.

**Tableau II.1 – Bilan des éléments analysés avec les limites de détection (ppm) pour les minerais et les scories**

Eléments	ICP-MS LPS	ICP-MS ALS Chemex	INAA LPS	Eléments	ICP-MS LPS	ICP-MS ALS Chemex	INAA LPS
<b>Sc</b>	<0,01	0,1	2,4 ppb	<b>Ce</b>	0,1	0,01	0,11
<b>Cr</b>	<0,01	1	0,4	<b>Nd</b>	0,1	0,1	0,9
<b>Co</b>	0,1	0,1	4 ppb	<b>Sm</b>	0,1	0,1	1,8 ppb
<b>Ni</b>	0,2	0,2	-	<b>Eu</b>	0,1	0,1	5,9 ppb
<b>Zn</b>	0,69	2	0,27	<b>Gd</b>	1	0,1	n.a.
<b>As</b>	0,73	0,2	0,02	<b>Tb</b>	0,2	0,1	0,7 ppb
<b>Rb</b>	0,16	0,1	0,07	<b>Yb</b>	0,1	0,1	6,8 ppb
<b>Sr</b>	0,18	0,2	0,8	<b>Hf</b>	0,1	0,1	7,2 ppb
<b>Mo</b>	0,78	0,05	-	<b>Ta</b>	2,21	0,05	0,5 ppb
<b>Sb</b>	0,38	0,05	0,9 ppb	<b>Pb</b>	0,4	0,5	n.a.
<b>Cs</b>	0,05	0,05	0,05	<b>Th</b>	0,2	0,2	0,2
<b>Ba</b>	0,06	10	0,6	<b>U</b>	0,2	0,2	0,2
<b>Nb</b>	0,1	0,1	n.a.	<b>Ti</b>	n.a.	50	n.a.
<b>Cu</b>	n.a.	0,2	n.a.	<b>V</b>	n.a.	1	n.a.
<b>Zr</b>	n.a.	0,5	0,5	<b>W</b>	0,1	0,1	0,05
<b>La</b>	0,1	0,5	0,02	<b>Y</b>	0,1	0,1	n.a.

n.a. : non analysés

<sup>69</sup> Analyses effectuées par J.L. Joron (chercheur du Groupe GAEL du laboratoire Pierre Süe).

## II.4. APPROCHE STRUCTURALE

La diffraction des rayons X a permis d'identifier les phases cristallines présentes dans les poudres de minerais. Les analyses ont été effectuées sur le générateur de rayons X à anode tournante en molybdène ( $E_{K\alpha} = 17,43$  keV, flux  $\sim 10^6$  photons/sec.) du LPS. Dans le montage utilisé, l'analyse est réalisée en configuration  $\theta$ - $2\theta$  et le faisceau de rayons X est filtré par une feuille de Nb de 50 $\mu$ m provoquant l'extinction de la raie  $K_{\beta}$  du Mo. Les phases présentes sont identifiées à l'aide du programme Diffrac+. Les diffractogrammes sont comparés aux références disponibles dans la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards)<sup>70</sup>.

## III. ÉTUDE MICROSCOPIQUE DES OBJETS

### III.1. PRELEVEMENTS ET PREPARATION DES ECHANTILLONS

Sélection d'une zone représentative : il s'agit, dans un premier temps, de procéder à la sélection puis au découpage d'une zone représentative dans l'objet archéologique à l'aide d'une scie diamantée. Les coupes effectuées sur les objets ont, si possible, toujours été faites dans le sens de la longueur de l'objet, perpendiculaire au plan de martelage, afin de pouvoir appréhender au mieux les inclusions emprisonnées dans la matrice métallique.

Polissage : après découpage de la zone sélectionnée, l'échantillon est enrobé à froid dans une résine synthétique. L'étape suivante consiste à dégrossir la surface à examiner sous eau avec des papiers abrasifs de carbure de silicium, grade 80 à 4000. Vient ensuite le polissage final à la pâte diamantée, de granulométrie 3 puis 1  $\mu$ m sous l'alcool. L'objet, une fois poli, subit un examen macrographique.

### III.2. ATTAQUE METALLOGRAPHIQUE

Les observations microscopiques ont été réalisées en réflexion sous lumière blanche en utilisant un microscope optique OLYMPUS BX51 équipé d'un grossissement allant de x50 à x1000 et d'un système d'acquisition numérique<sup>71</sup>.

<sup>70</sup> Editée par l'International Center for Diffraction Data.

<sup>71</sup> Video Q-Imaging MicroPublisher 3.3 RTV piloté par le logiciel Scentis, version 5.5 de Struers.

Il s'agit, par l'intermédiaire de l'attaque métallographique, de déterminer la nature du matériau (fer, acier, mélange fer-acier) des objets archéologiques.

Les attaques métallographiques sont réalisées avec le réactif Nital 4% (4 volumes d'acide nitrique concentré pour 100 volumes d'éthanol) et sont suivies d'un rinçage à l'eau, à l'éthanol, et d'un séchage. Elles permettent de révéler, en observation microscopique, la taille des grains et la répartition des carbures dans le métal par dissolution préférentielle des zones carburées et aux joints de grains. La teneur en carbone de la matrice métallique est estimée par comparaison à un atlas de métallographie (Barralis & Maeder, 1993).

Les zones aux différents degrés de carburation sont repérées et notées, ainsi que les structures particulières traduisant l'utilisation d'un procédé thermochimique spécifique (trempe). Un dessin de la structure métallographique globale de chaque échantillon étudié est réalisé (voir Annexes P). Les attaques métallographiques risquant d'altérer les inclusions, si elles ont lieu avant l'analyse chimique des inclusions, les sections doivent donc être repolies.

### III.3. L'ANALYSE INCLUSIONNAIRE

#### *III.3.1. Repérage préalable : microstructure du matériau*

Dans un premier temps, chaque section polie fait l'objet d'un premier repérage au microscope optique, afin d'identifier les zones intéressantes de l'échantillon à analyser, d'évaluer la propreté inclusionnaire (proportion d'inclusions présentes dans la matrice métallique)<sup>72</sup>, et de détecter d'éventuelles lignes de soudure. On peut également évaluer la composition des inclusions, observer leur taille, leur allongement et leur distribution dans le métal.

#### *III.3.2. Composition en éléments majeurs*

##### III.3.2.1. Spectrométrie Dispersive en Energie (EDS)

L'analyse des éléments majeurs pour les inclusions a été réalisée avec le même appareillage que celui utilisé pour les minerais et scories. Les conditions expérimentales sont en tout point identiques à celles déterminées dans le § II.2.

Cependant, afin d'obtenir l'analyse de la composition globale de l'inclusion, la taille de la fenêtre d'analyse a été adaptée à celle de l'inclusion. Les tailles d'analyse diffèrent donc en fonction de celles des inclusions.

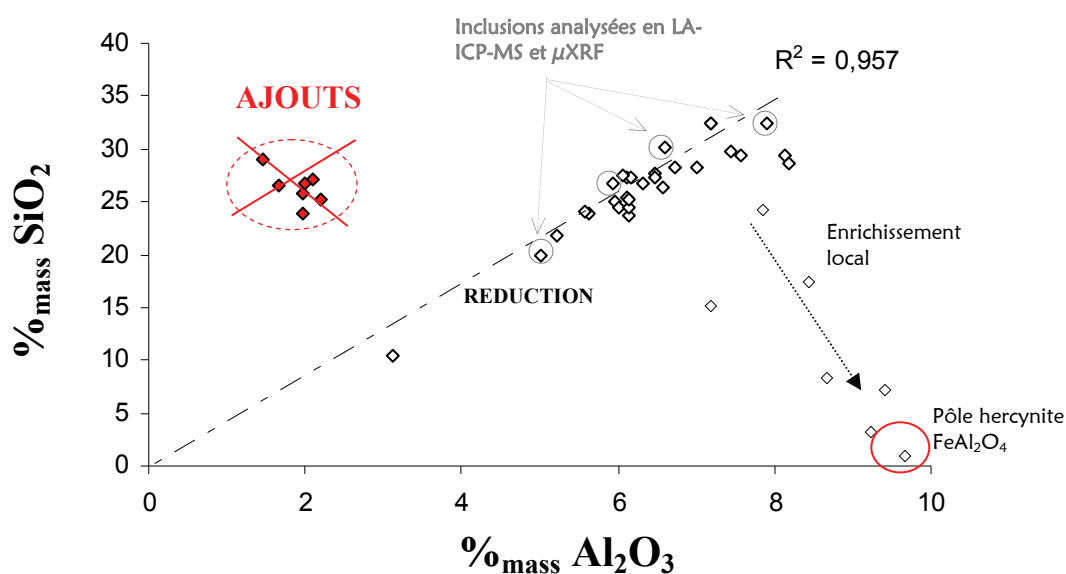
---

<sup>72</sup> L'évaluation de la propreté inclusionnaire à l'aide du protocole mis en place par L'Héritier (2007) (p.109), s'appuyant sur la norme AFNOR NF A04-106 corrigée d'un facteur 10, n'a pas été ici utilisée. Dans ce travail, nous nous contenterons de notions relatives (mauvaise, moyenne, bonne, excellente).

### III.3.2.2. Le protocole analytique

A partir de l'analyse des éléments majeurs, un protocole spécifique a été suivi.

- Tout d'abord, pour la problématique de la provenance, les analyses inclusionnaires doivent se concentrer sur les inclusions formées à partir de l'étape de réduction uniquement. Cependant, nous avons vu dans le Chapitre I (§ I.7.2), que certaines inclusions sont susceptibles d'avoir pour origine des ajouts ultérieurs pratiqués par le forgeron. Il est donc nécessaire de discriminer les différents types d'inclusions. Généralement les rapports des composés non réduits des inclusions issues de la réduction sont constants. Aussi, sur les diagrammes binaires de ces composés, ils forment un alignement caractéristique. Ce n'est en revanche pas le cas des inclusions issues d'ajouts ultérieurs. Ainsi, il est possible de sélectionner les inclusions qui reflètent la signature chimique du minerai, c'est-à-dire celles dont les teneurs sont alignées (Figure II.4). Cette étape est essentielle car la provenance d'objets manufacturés (clous, armures,...), susceptibles de contenir de nombreuses inclusions d'ajouts, sera également examinée dans ce travail.



**Figure II.4 – Rapport silice/alumine pour les inclusions d'un objet lombard (SCHO1). Discrimination entre les inclusions issues de l'étape de réduction et les ajouts. Mise en évidence d'un enrichissement local**

- Il est également nécessaire de s'affranchir des variations entre la composition des inclusions liées aux effets de fragmentation et de concentration locale. Comme nous l'avons soulevé, un phénomène de fragmentation des inclusions peut être observé surtout pour les plus petites d'entre elles. Cette fragmentation peut conduire à un « effet de pépite » qui aura tendance à provoquer un enrichissement en certains éléments (Figure II.4). Pour obtenir des teneurs « globales » par objet et pallier cet effet de fragmentation, un protocole particulier a

donc été mis en place par Dillmann & L'Héritier (2007). Une teneur globale que l'on peut assimiler à une composition de scorie macroscopique est calculée en pondérant la teneur de chaque inclusion par sa surface :

Équation II.1

$$\%_{\text{mass}}E^* = \sum_{j=1}^n (\%_{\text{mass}} E_i \times \frac{S_i}{S_T})$$

avec  $\%_{\text{mass}}E^*$  : teneur massique pondérée de l'élément ou de l'oxyde E

$\%_{\text{mass}}E_i$  : teneur massique de l'élément ou de l'oxyde E dans l'inclusion i

$S_i$  : surface dosée sur la face polie de l'inclusion i

$S_T$  : surface de la totalité des inclusions dosées sur la surface polie

n : nombre total d'inclusions

Lors du dosage EDS, les dimensions de chaque inclusion doivent donc être mesurées.

Au total, c'est donc l'analyse d'un nombre représentatif d'inclusions, entre trente au minimum et cinquante, qui doit être systématiquement réalisée par échantillon. En suivant ce protocole, d'une part les inclusions représentatives de l'héritage chimique du minerai d'origine peuvent être repérées pour mener cette étude de provenance (voir sur la Figure II.4), d'autre part des teneurs moyennes pondérées en éléments majeurs pour chaque objet sont calculées.

- A partir des teneurs moyennes pondérées, il est possible de distinguer les filières d'obtention du métal : directe ou indirecte. Ceci est effectué en utilisant l'abaque de Dillmann & L'Héritier (2007) qui met en évidence des domaines exclusifs des deux filières. Celui-ci prend en compte le comportement des différents éléments pour les deux procédés (de très fortes concentrations en  $P_2O_5$  notamment<sup>73</sup>). Le diagramme a été obtenu à partir des teneurs moyennes pondérées d'inclusions d'objets pour lesquels le procédé d'élaboration est connu (Figure II.5). Il existe une zone commune d'indétermination où les deux procédés ne peuvent pas être distingués, mais la plupart des échantillons peuvent néanmoins être très clairement discriminés.

<sup>73</sup> Lors de la réduction directe, le phosphore se partage entre le métal et la scorie, alors que pour le procédé indirect, cet élément va migrer majoritairement dans la fonte et former des eutectiques phosphoreux ( $Fe_3C$ - $Fe_3P$ - $Fe$ ). Le phosphore sera ensuite en partie oxydé lors de l'affinage formant ainsi des inclusions particulièrement riches en cet élément. Cependant, lorsque le minerai utilisé est un minerai phosphoreux (exemple de la minette de Lorraine), des teneurs élevées en phosphore se retrouvent aussi dans les inclusions du procédé direct. Seules de très fortes concentrations en  $P_2O_5$  constituent ainsi un facteur discriminant du procédé indirect.

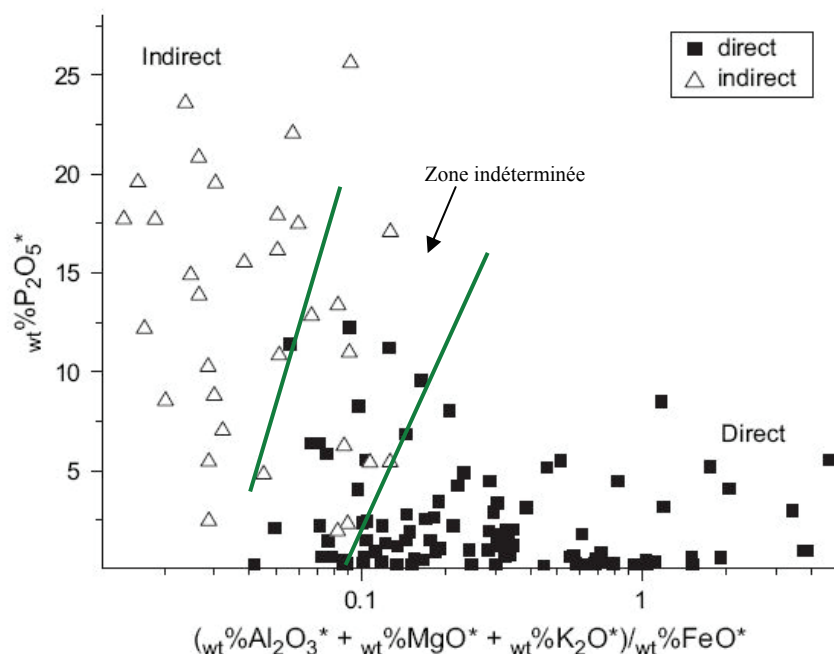


Figure II.5 – Abaque pour la discrimination des procédés de réduction (Dillmann & L'Héritier, 2007)

### III.3.3. Analyse de la composition en éléments traces des inclusions par LA-ICP-MS

La spectrométrie de masse à plasma inductif couplé à l'ablation laser (LA-ICP-MS) est une méthode d'analyse multi-élémentaire qui permet de déterminer la composition d'une large gamme de matériaux solides, dont les inclusions contenues dans le métal des objets archéologiques (Devos *et al.*, 2000 ; Coustures *et al.*, 2003 ; Desaulty, 2008). Dans le cadre des études de provenance des objets ferreux, cette méthode s'est imposée comme l'un des outils les plus adaptés pour l'analyse des éléments traces, du fait de la possibilité de caractériser un grand nombre d'éléments avec des limites de détection très faibles (jusqu'à moins de 1 ppm dans les matrices silicatées). Dans les paragraphes qui suivent, nous décrivons le protocole d'analyse que nous avons adopté.

#### III.3.3.1. Principe

La majorité des analyses par LA-ICP-MS ont été réalisées au Centre Ernest-Babelon<sup>74</sup> (Gratuze, 1999 ; Gratuze *et al.*, 2001). Certaines analyses ont également été réalisées au Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie (L.M.T.G à Toulouse)<sup>75</sup>.

<sup>74</sup> IRAMAT, UMR5060, Orléans.

<sup>75</sup> Ces analyses ont été menées en collaboration avec D.Béziat, chercheur au L.M.T.G (UMR 5563 UR 154 CNRS Université Paul-Sabatier IRD Observatoire Midi-Pyrénées), et M.P.Coustures (TRACES, Unité Toulousaine d'Archéologie et d'Histoire). Le protocole analytique est détaillé en Annexe K.



Le principe général de l'ICP-MS du Centre Ernest-Babelon est présenté dans la Figure II.6. L'appareillage utilisé est un VG Plasma Quad PQXS couplé avec un laser du type Nd :YAG à fréquence quadruplée de longueur d'onde de 266 nm. Le laser dont le diamètre peut être ajusté à l'aide d'un ensemble de collimateur et d'objectif (20-200 $\mu$ m) est dévié vers l'échantillon à l'aide d'un miroir incliné de 45°.

La quantité de matière prélevée et, par conséquent, le nombre d'ions détectés instantanément sont dépendants de la fréquence du laser. Lors de nos analyses inclusionnaires, la fréquence du laser est réglée de manière générale à 6 hertz et le temps d'ablation est fixé à 50 secondes. Ces paramètres ont été déterminés de façon à obtenir un signal suffisant durant l'acquisition.

Le nombre d'échantillons qu'il est possible d'analyser dans une même cellule est conditionné par le diamètre de la cellule d'ablation elle-même. Ainsi, afin de permettre l'analyse de plusieurs échantillons, une dimension de cellule de 12 cm de diamètre et 4 cm de hauteur a été utilisée. Les échantillons sont placés à une hauteur légèrement inférieure à celle des arrivées et sortie de gaz porteur afin d'optimiser le transport de la matière prélevée et donc le signal acquis. Au cours de l'ablation, un flux d'argon balaie l'intérieur de la cellule, ce qui permet d'entraîner les particules prélevées jusqu'à la torche à plasma où elles sont atomisées et ionisées. La détection des ions s'effectue, ensuite, à l'aide d'un multiplicateur d'électrons secondaires de type Channeltron à dynode continue. Le lecteur pourra se reporter aux ouvrages spécifiques pour obtenir le détail du fonctionnement de l'ICP-MS quadripolaire (Montaser, 1998 ; Beauchemin *et al.*, 2000).

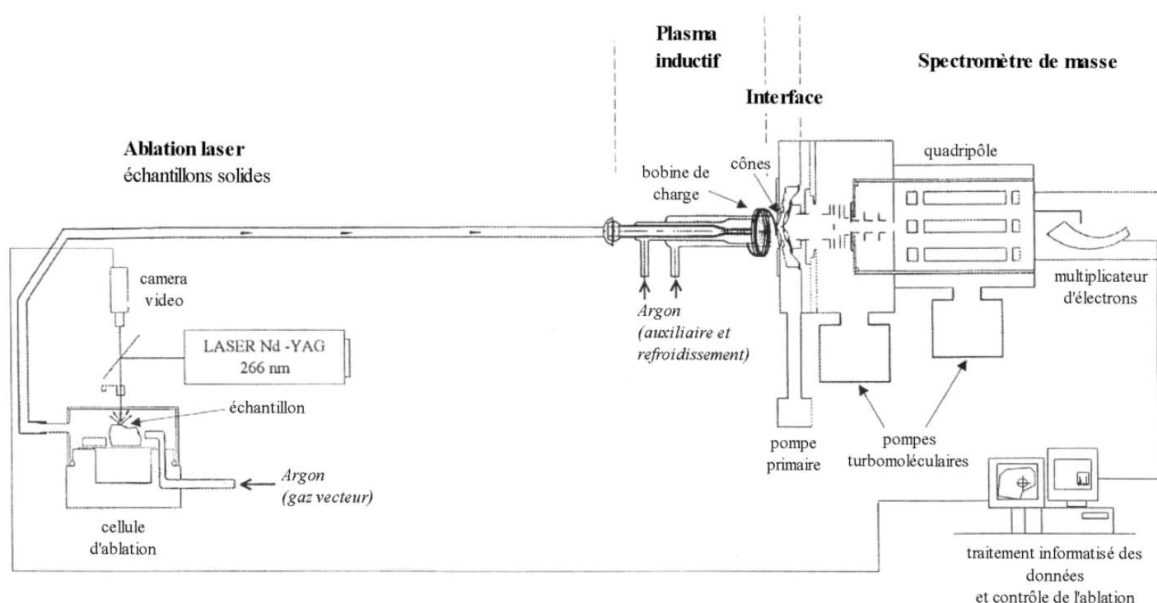


Figure II.6 – Schéma de principe d'un ICP-MS couplé à un dispositif d'ablation laser (B.Gratuze)

### III.3.3.2. Le calcul des concentrations

#### Protocole

Comme il n'existe aucune garantie de reproductibilité de l'ablation et du transfert de la matière prélevée d'une ablation à l'autre, il est nécessaire d'utiliser un étalon interne, à l'aide duquel chaque mesure peut être corrigée. Ainsi, la procédure de calcul des concentrations ne tient compte que du rapport de l'élément considéré sur celui d'un étalon interne (l'isotope  $^{29}\text{Si}$ , cet élément ayant l'avantage d'avoir toujours des teneurs dans les inclusions largement supérieures aux limites de détection) qui aura subi les mêmes phénomènes au cours de l'analyse (Gratuze, 1999 ; Gratuze, 2001 ; Speakman & Neff, 2005 ; Sarah, 2008). La procédure de calcul des concentrations fait également intervenir les compositions connues et certifiées des échantillons de référence: les verres de référence NIST 610 et NIST 612. Ces références doivent être analysées au cours de la manipulation à intervalles de temps réguliers, c'est-à-dire toutes les demi-heures environ.

Dans ces conditions, l'erreur relative de la mesure pour les éléments traces est généralement de l'ordre de 12% mais peut atteindre 20% pour les teneurs inférieures à 1 ppm.

### III.3.3.3. Le protocole analytique

Chaque étape du protocole analytique suivi de manière systématique est détaillée ci-dessous :

#### (1) Repérage des inclusions de composition connue

La composition en éléments majeurs de chacune des inclusions analysée par LA-ICP-MS a été préalablement déterminée par EDS.

#### (2) Caractérisation des menus d'analyse

La détection des ions de l'ensemble des éléments traces n'est pas effectuée de manière simultanée. Deux menus d'analyse distincts sont utilisés, correspondant à l'analyse séparée des éléments traces les plus abondants et des moins concentrés.

- *Menu analytique 1* : Ce menu d'analyse correspond aux éléments mineurs et traces pour lesquels les teneurs sont, d'une façon générale, supérieures à la cinquantaine de ppm (Ti, V, Ba, Sr, Zr, Rb,...). Les éléments les plus légers ont été également ajoutés aux éléments de ce menu (Li, Be, Sc,...) ainsi que l'élément silicium utilisé comme standard interne.

- *Menu analytique 2* : Les concentrations des éléments de ce menu sont généralement moins abondantes que pour les éléments du premier (<50 ppm) et correspondent surtout à la série des terres rares. Pour ces éléments, le vide est plus poussé permettant ainsi d'obtenir un meilleur rapport signal/bruit (« Option S »). Le standard interne considéré pour ce menu est le cérium, présent en quantité relativement importante dans les inclusions (>20 ppm) (cet élément est également dosé dans le menu 1).

Au total, ce sont quarante-deux éléments mineurs et traces qui ont été systématiquement analysés (Tableau II.2). Les isotopes de ces éléments ont été choisis en fonction de leur abondance isotopique et de manière à éviter les interférences possibles.

**Tableau II.2 – Tableau récapitulatif des isotopes des éléments dosés par LA-ICP-MS**

<b>Menu d'analyse 1</b>	$^7\text{Li}$ . $^9\text{Be}$ . $^{29}\text{Si}$ . ( $^{45}\text{Sc}$ ). $^{47}\text{Ti}$ . $^{51}\text{V}$ . $^{52}\text{Cr}$ . $^{59}\text{Co}$ . $^{61}\text{Ni}$ . $^{63}\text{Cu}$ . $^{66}\text{Zn}$ . $^{75}\text{As}$ . $^{85}\text{Rb}$ . $^{88}\text{Sr}$ . $^{89}\text{Y}$ . $^{90}\text{Zr}$ . $^{137}\text{Ba}$ . $^{140}\text{Ce}$
<b>Menu d'analyse 2</b>	$^{29}\text{Si}$ . $^{93}\text{Nb}$ . $^{95}\text{Mo}$ . $^{121}\text{Sb}$ . $^{133}\text{Cs}$ . $^{139}\text{La}$ . $^{140}\text{Ce}$ . $^{141}\text{Pr}$ . $^{146}\text{Nd}$ . $^{147}\text{Sm}$ . $^{153}\text{Eu}$ . $^{157}\text{Gd}$ . $^{159}\text{Tb}$ . $^{163}\text{Dy}$ . $^{165}\text{Ho}$ . $^{166}\text{Er}$ . $^{169}\text{Tm}$ . $^{172}\text{Yb}$ . $^{175}\text{Lu}$ . $^{178}\text{Hf}$ . $^{181}\text{Ta}$ . $^{182}\text{W}$ . $^{232}\text{Th}$ . $^{238}\text{U}$ .

(Sc) : dosage relatif mais non absolu

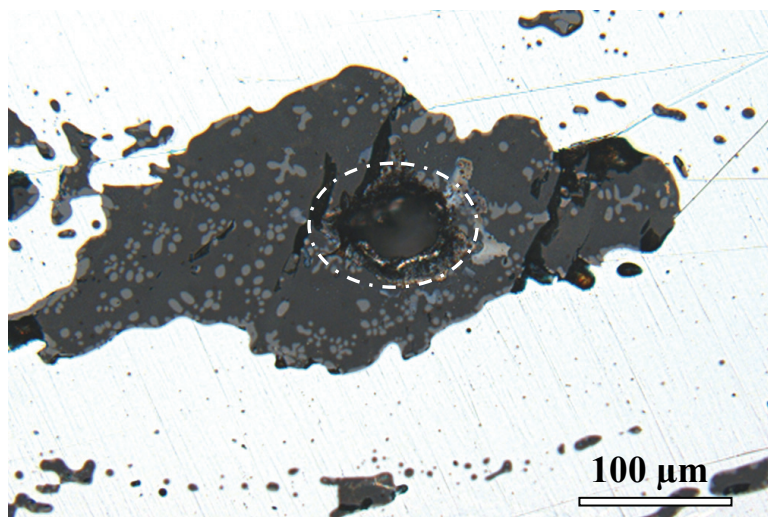
Ces éléments ne seront pas tous utiles à tracer la signature chimique, comme par exemple, les éléments sidérophiles (Mo, Co, Ni, W,...). Cependant leur dosage est susceptible de se révéler utile pour juger de la pertinence des résultats obtenus. Ainsi, des teneurs élevées des éléments sidérophiles permettront de mettre en évidence qu'une part trop importante du métal a été ablée.

### (3) La taille d'ablation

La taille des cratères d'ablation adoptée sur l'appareil du Centre Ernest Babelon est de 80 µm (celle sur le spectromètre du Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie, de 20 µm). Nous avons donc veillé à n'examiner que des inclusions de taille supérieure à ces diamètres afin de ne pas analyser la matrice métallique. Il a pu être vérifié que le métal sous-jacent n'avait pas été ablaté en contrôlant que la teneur en éléments sidérophiles n'était pas anormalement élevée.

### (4) Représentativité de l'analyse

Le fait qu'il puisse exister plusieurs phases dans les inclusions pourrait justifier d'une approche spécifique d'analyse par LA-ICP-MS car les compositions varient d'une phase à l'autre. Cependant, la taille de l'ablation est souvent du même ordre de grandeur que celle de l'inclusion ou alors, celle-ci est suffisamment représentative par rapport à l'échelle des phases constituant l'inclusion (Figure II.7). L'analyse est ainsi « globale » et le volume du prélèvement permet d'obtenir des données représentatives de l'inclusion dans son ensemble. L'analyse obtenue est donc moyennée.

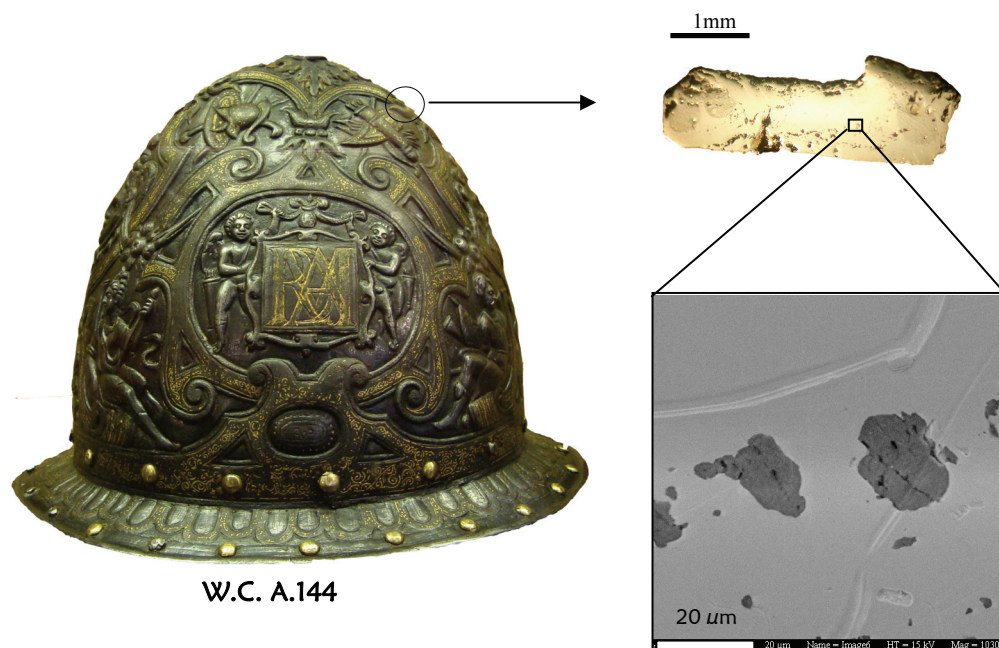


**Figure II.7 – Image en microscopie optique d'une inclusion biphasee (wüstite, fayalite) ablatée. Le cratère d'ablation est de 80μm. Mise en évidence de la représentativité du prélèvement à l'échelle des phases pour cette taille d'ablation**

#### *III.3.4. Analyse de la composition en éléments traces des inclusions de petite taille par SR-μXRF en géométrie confocale*

Pour les échantillons d'armures, de très petits prélèvements (surface typique :  $1 < \text{mm}^2 < 3$ ) ont été effectués afin de respecter l'intégrité de ces objets historiques précieux. Les inclusions présentes au sein du métal sont de taille inférieure à la trentaine de micromètres en surface (Figure II.8). L'analyse inclusionnaire de ces échantillons doit alors répondre à deux impératifs :

- *la micro-analyse* : l'analyse des prélèvements d'armures exige un faisceau de diamètre inférieur à 20 micromètres, de sorte que les inclusions de très petite taille ( $< 30 \mu\text{m}$ ) observées dans le métal de ces échantillons puissent être analysées,
- *la non destructivité* : les plus petits prélèvements contiennent peu d'inclusions et, de plus, ne peuvent être repolis après analyse. Il faut donc éviter de les détruire, ce qui rend l'utilisation de l'ICP-MS par ablation laser non pertinente.

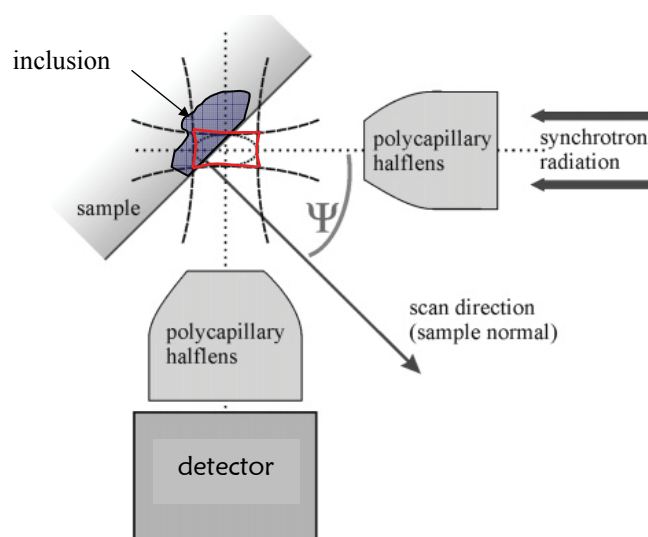


**Figure II.8 – Photographie d'un prélèvement effectué sur un morion (W.C A.144) et inclusions de type fayalitique présentes dans le métal de l'échantillon**

La spectrométrie de micro-fluorescence X, sous rayonnement synchrotron, est une méthode d'analyse non destructive largement employée sur des objets précieux qui permet d'utiliser des tailles de faisceau nettement inférieures à la vingtaine de micromètres. Nous avons donc voulu tester cette méthode sur les inclusions des armures, permettant de répondre aux caractéristiques requises qui viennent d'être relevées. Afin de maîtriser la profondeur d'investigation dans l'inclusion, une géométrie confocale a été associée au montage de fluorescence X. Jusqu'à présent, ce type de montage n'a jamais été utilisé pour les études d'inclusions d'objets ferreux. Nous avons choisi de tester les potentialités de cette méthode pour cette application précise.

#### III.3.4.1. Principe de la micro-fluorescence X en géométrie confocale

Le principe de la méthode est illustré par la Figure II.9. L'arrangement confocal est formé par deux optiques focalisantes, la première placée à l'incidence pour la focalisation du faisceau sur l'échantillon, la seconde positionnée entre l'échantillon et le détecteur. De cette manière, l'intersection des deux faisceaux au point focal définit un volume d'investigation (contour rouge) nommé micro-volume d'analyse dans la suite de ce travail. Celui-ci est caractéristique du montage utilisé (Kanngießer *et al.*, 2008 ; Mantouvalou *et al.*, 2008). Seuls les photons émis dans ce volume atteignent le détecteur de fluorescence X. Par conséquent, il est possible de déplacer l'échantillon de sorte à positionner le micro-volume d'analyse à différents endroits dans l'inclusion étudiée : en surface de l'inclusion mais aussi en profondeur (selon la scan direction).



**Figure II.9 – Schéma du principe du montage confocal (d'après Mantouvalou et al., 2008)**

#### III.3.4.2. La ligne de micro-fluorescence X FLUO

Dans ce travail, les principales mesures de microfluorescence X en géométrie confocale ont été réalisées sur la ligne FLUO à ANKA (Simon *et al.*, 2003). Des tests ont également été effectués à HASYLAB sur la ligne L (Hambourg).

Le schéma expérimental du montage de la ligne FLUO est présenté dans la Figure II.10. Le faisceau blanc délivré par l'anneau est focalisé et monochromatisé par un miroir toroïdal sur lequel a été déposée une multicouche (W/Si). Après son passage dans la chambre d'ionisation, le faisceau arrive dans la chambre d'expérience, restée sous air. La Figure II.11 présente une photo de l'environnement de l'échantillon pour des mesures de fluorescence X en géométrie confocale. Un système de positionnement trois axes permet de placer l'échantillon au point focal. Le détecteur de fluorescence X utilisé est un détecteur SiMCD (pour *Vortex Silicon Multicathode Detector*) de résolution en énergie 142 eV, et de 50 mm<sup>2</sup> de surface utile de détection. Une fenêtre de béryllium de 25 μm d'épaisseur assure l'étanchéité du cristal analyseur à l'atmosphère. Le fond diffusé est minimal pour une collection à 90° du faisceau incident dans le plan horizontal. Ainsi, afin d'augmenter le rapport signal/bruit, le détecteur est placé à un angle de 90° avec la direction du faisceau de rayons X incident. Le dispositif focalisant à l'incidence est basé sur des lentilles réfractives CRL (pour *Compound Refractive Lens*). Contrairement aux systèmes optiques capillaires, cette conception fournit une longue distance de travail et un faisceau moins divergent au point focal, condition fondamentale à cette étude. Cette optique est utilisée aux dépens du flux. Nous avons travaillé avec un faisceau de taille de 7,5 μm à l'horizontale et de 2,8 μm à la verticale. Un polycapillaire XOS (X-ray Optical Systems) a été monté devant le détecteur afin de créer la géométrie confocale du montage.



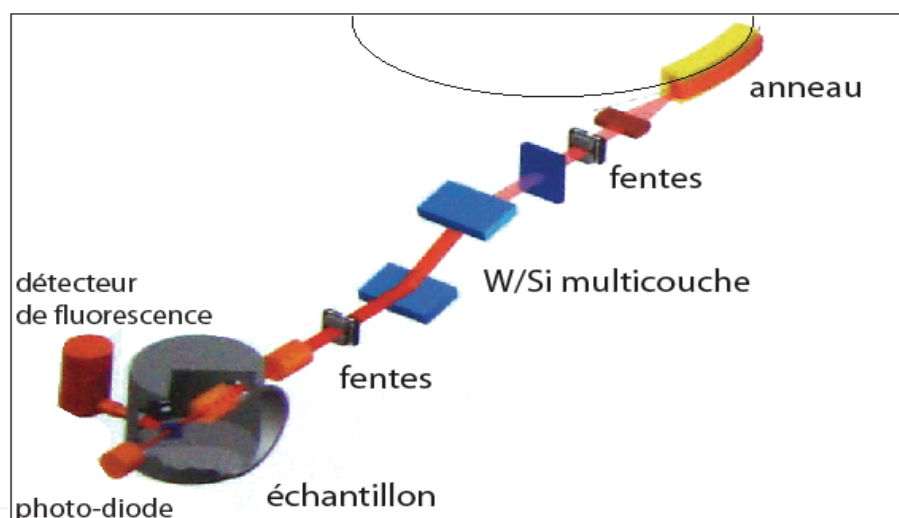


Figure II.10 – Schéma du montage expérimental de microfluorescence X de la ligne FLUO (ANKA)

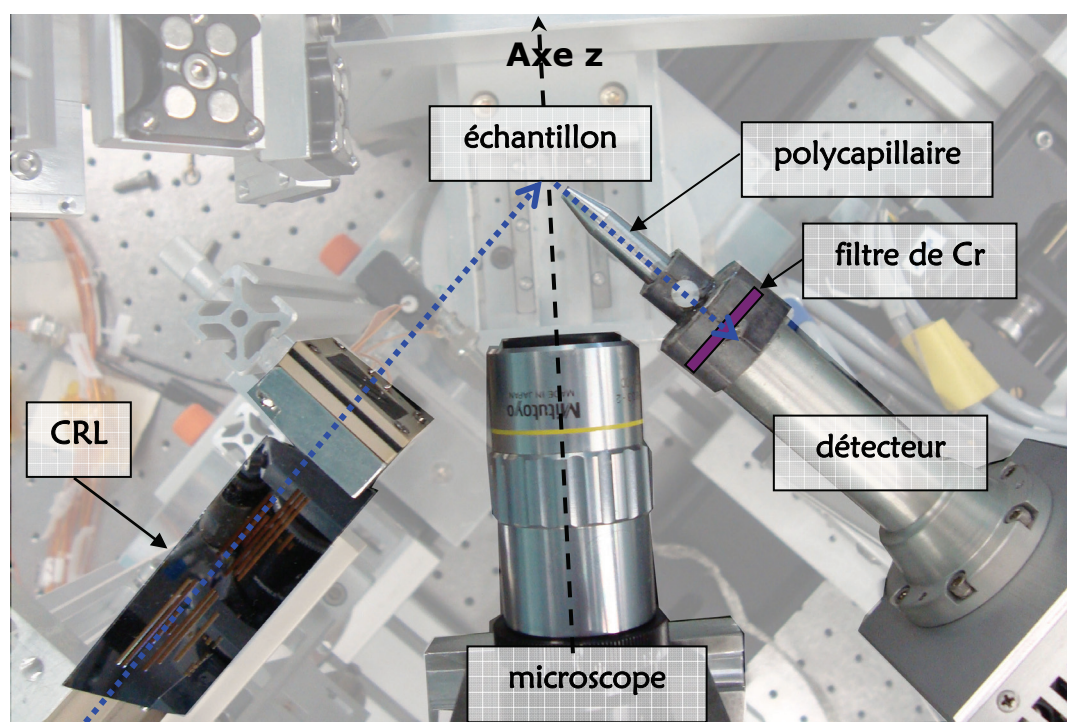
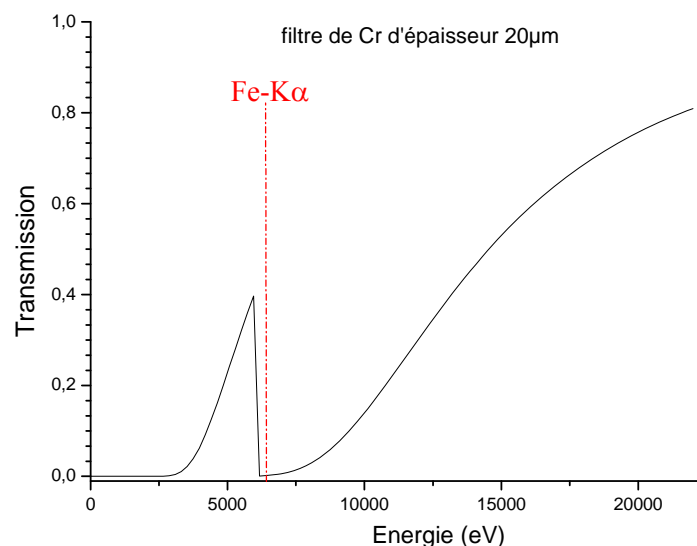


Figure II.11 – Environnement de l'échantillon pour un montage en géométrie confocale sur la ligne FLUO

### III.3.4.3. Les spectres de fluorescence X

Pour ce type d'expérience, nous avons choisi d'exciter le matériau à une énergie de 22 keV. Cette énergie correspond à la valeur maximale pouvant être atteinte sur la ligne tout en conservant une taille de faisceau raisonnable. Une des limites intrinsèques à la méthode, appliquée à une matrice riche en fer, est due au fait que l'émission de fluorescence de cet élément génère un bruit de fond qui peut masquer certaines raies d'une part, et favorise, d'autre part, l'apparition des pics sommes des raies  $K_{\alpha}$  et  $K_{\beta}$  du Fe ( $E_{K_{\alpha}} + E_{K_{\beta}} = 13,46$  keV). Or, ces pics peuvent empêcher le dosage de l'élément Rb dont d'énergie est de 13,4 keV pour la raie  $K_{\alpha}$ . Un filtre de chrome, de la plus fine épaisseur disponible (20 micromètres), a donc été positionné devant le détecteur quand les pics sommes étaient trop intenses afin d'absorber une partie des photons de fluorescence du fer (0,18% de photons transmis dans ce cas). La courbe de transmission d'une feuille de Cr de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur pour la gamme d'énergies 10-22000 eV est illustrée dans la Figure II.12.

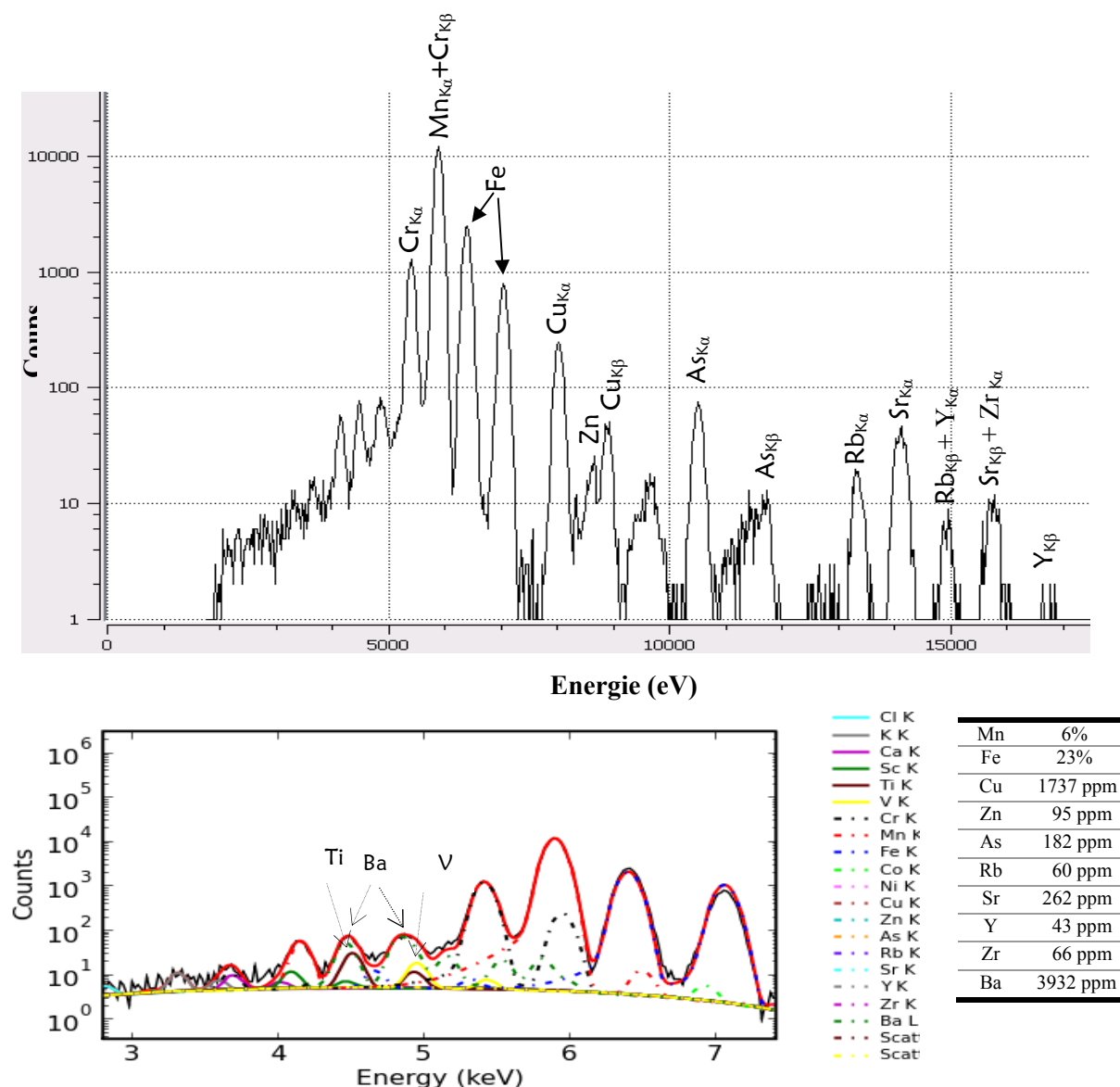


**Figure II.12 – Courbe de transmission d'une feuille de Cr de 20  $\mu\text{m}$  d'épaisseur**

La Figure II.13 montre un spectre caractéristique de la composition d'une scorie, obtenu ici sur une pastille de référence (TIZ033). Les deux figures correspondent au même spectre, celle du bas étant un simple changement d'échelle pour mieux visualiser les éléments à plus faible énergie. Les principales raies de fluorescence des éléments issus de l'échantillon correspondent aux éléments Ti, V, Mn, Fe, Cu<sup>76</sup> pour les éléments majeurs et mineurs, et aux éléments Rb, Sr, Y, Zr pour les éléments traces. On détecte également d'autres éléments traces, comme As et Zn, dans l'échantillon. On constate aussi qu'il est possible de détecter l'élément barium (présent en quantité élevée dans cet échantillon : de l'ordre de 4000 ppm).

<sup>76</sup> La teneur en Cu est exceptionnellement élevée pour cet échantillon (>1500 ppm).





**Figure II.13** – Spectre de microfluorescence X obtenu en géométrie confocale sur une référence de scorie lombarde (TIZo33) excitée à 22 keV (temps de pose : 3600 s). La partie du spectre du bas a été déconvoluée avec le logiciel PyMCA

Les éléments d'intérêt pour ce travail sont donc les éléments Rb, Sr, Y et Zr essentiellement car ils correspondent aux seuls éléments traces lithophiles détectés. Pour le barium, il a été possible de détecter une teneur de l'ordre de 4000 ppm en pratique<sup>77</sup>. Néanmoins, les teneurs contenues dans les inclusions pourraient être moins élevées sans qu'il soit possible de les détecter. En effet, dans la mesure où les expériences ont été menées non sous vide mais à l'air, de fort pouvoir absorbant pour les photons de faible énergie, la possibilité de détecter les raies

<sup>77</sup> Notons qu'il ne s'agit pas, ici, de la valeur de la limite de détection. On sait seulement que si les teneurs en barium dans l'inclusion sont au moins de 4000ppm, alors celles-ci seront détectables sur le spectre de fluorescence X.

L de cet élément est conditionnée à une forte teneur dans l'échantillon. Les inter-comparaisons réalisées avec d'autres méthodes (LA-ICP-MS, ICP-MS) ont montré que les teneurs les plus basses détectées lors des analyses de microfluorescence X en géométrie confocale sont de l'ordre de la dizaine de ppm pour les éléments Rb, Sr, Y et Zr, pour une énergie d'excitation de 22 keV.

Aux problèmes des limites de détection, s'ajoute également celui de la superposition des raies dont est directement tributaire la détection des éléments traces. Par exemple, les énergies de la raie  $K_{\beta}$  du Rb et de la  $K_{\alpha}$  de Y sont très proches (14,961 keV et 14,958 keV respectivement). Il peut donc arriver que les teneurs en Y ne puissent pas être quantifiées lorsque la teneur en Rb est particulièrement élevée. Nous verrons dans le Chapitre III que ce cas se produit pour les scories issues de l'espace lombard. De la même manière, les énergies des raies  $K_{\beta}$  du Sr (15,836 keV) et  $K_{\alpha}$  du Zr (15,775 keV) sont voisines. Par conséquent, ces raies ne peuvent être discrétisées au regard de la résolution de ce type de détecteur qui est légèrement supérieure à 100 eV.

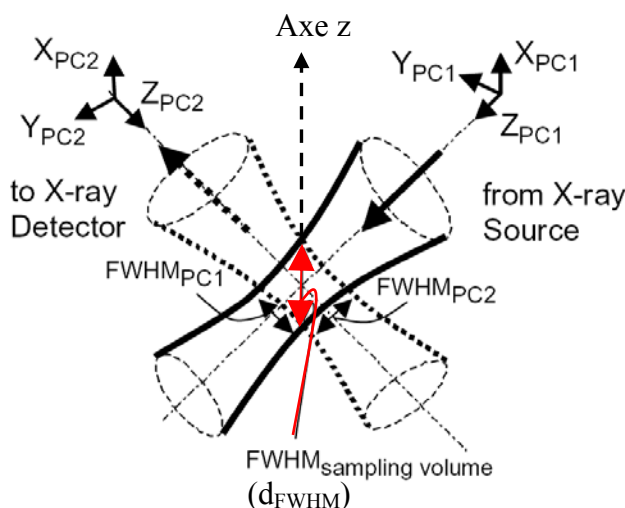
#### III.3.4.4. Le protocole analytique

##### Détermination des dimensions du micro-volume

Comme expliqué plus en détail dans la littérature (Beckhoff *et al.*, 2006), la taille du micro-volume d'analyse dépend non seulement de l'énergie d'excitation, mais aussi de l'énergie de fluorescence émise (Figure II.14).

Cette dépendance en regard de l'énergie est induite par le transport des photons dans les canaux du polycapillaire<sup>78</sup>. L'acceptance angulaire ( $\gamma$ ) du faisceau de rayonnement X, qui est focalisé, est inversement proportionnelle à l'énergie des photons concernés :  $\gamma = C/E$  (avec C une constante indépendante de l'énergie). Il s'ensuit qu'à l'intersection des deux faisceaux au point focal, la taille du micro-volume, et donc la résolution en profondeur ( $d_{FWHM}$ ), résulte de la taille du faisceau incident et de celle du faisceau atteignant le détecteur et dépend ainsi de l'énergie. La Figure II.14 donne le schéma détaillant l'intersection des deux faisceaux. Les trois grandeurs précitées sont respectivement notées  $FWHM_{\text{sampling volume}}$  ( $d_{FWHM}$ ),  $FWHM_{PC1}$  et  $FWHM_{PC2}$  dans la figure (Janssens *et al.*, 2004). Plus l'énergie est haute, plus la transmission dans le polycapillaire est faible. Le polycapillaire joue ainsi le rôle de filtre pour les plus hautes énergies (Proost *et al.*, 2003 ; Vincze *et al.*, 2004).

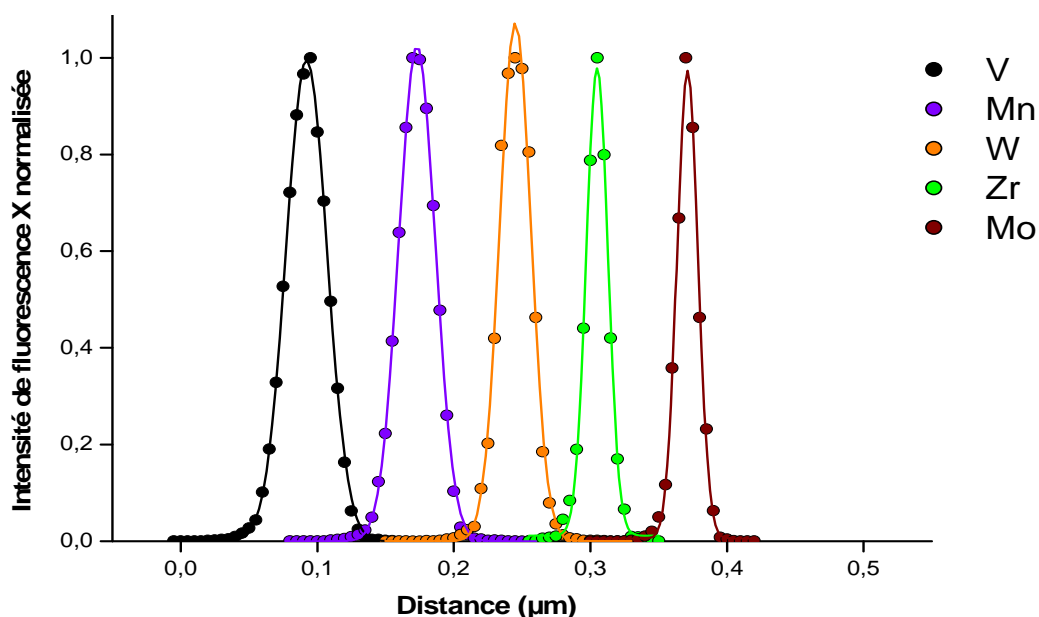
<sup>78</sup> Les rayons X incidents, à des angles de rasance plus petits que l'angle critique pour la réflexion totale, sont guidés par une succession de réflexions sur la surface intérieure du polycapillaire



**Figure II.14** – Schéma détaillant l'intersection des deux faisceaux au point focal lorsque les optiques focalisantes sont alignées à  $90^\circ$  l'une de l'autre dans le même plan horizontal. Mise en évidence de  $d_{FWHM}$ . PC1 : optique focalisante à l'incidence ; PC2 : optique focalisante en détection (tiré de Janssens et al., 2004)

Pour ce type d'expérience, il est donc nécessaire de caractériser en premier lieu la résolution en profondeur du micro-volume d'analyse ( $d_{FWHM}$ ). Dans ce but, des feuilles fines de métal ( $\leq 10\mu\text{m}$ ) ou des standards multicouches (superposition de feuilles fines) sont utilisés dans les expériences utilisant une géométrie confocale (Janssens *et al.*, 2004 ; Vincze *et al.*, 2004 ). Ainsi, dans le cadre de nos expériences, nous avons utilisé des feuilles fines ( $10\mu\text{m}$ ) de métal (V, Mn, W, Zr et Mo) ou un standard multicouche SF1 (pour *free Standing thin Foil*<sup>79</sup>). Ces feuilles traversent le micro-volume d'analyse, avec un pas de  $5\mu\text{m}$  selon la normale à la surface (« axe z » sur la Figure II.11), afin d'obtenir un profil d'intensité de fluorescence X en fonction de la profondeur. Nous avons ensuite modélisé chaque profil d'intensité par une gaussienne (Figure II.15).

<sup>79</sup> Composé des feuilles fines de Mo, Pb, Cu, Fe, La et Pd (Falkenberg *et al.*, 2007).

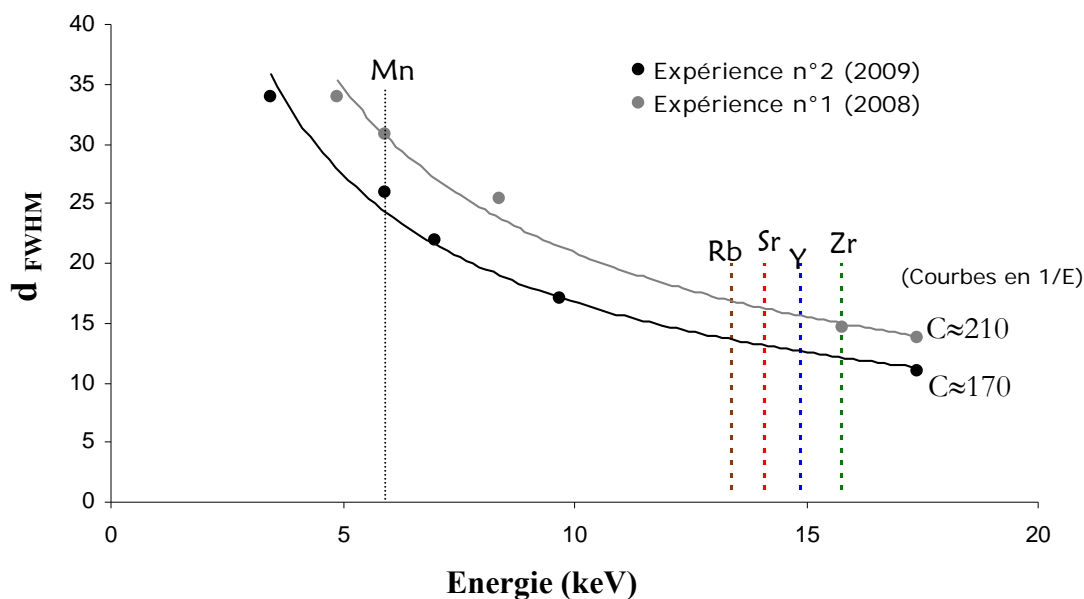


**Figure II.15** – Profils d'intensité de fluorescence X des éléments V, Mn, W, Zr et Mo pour une énergie d'excitation de 22 keV. Symboles: données expérimentales ; Lignes : modélisation par la gaussienne

Pour une énergie donnée, la largeur à mi-hauteur de la gaussienne ( $\sigma_{FWHM}$ ) est dépendante de l'épaisseur de la feuille fine (e) ainsi que de la profondeur du micro-volume d'analyse ( $d_{FWHM}$ ). La formule suivante permet ainsi d'obtenir la valeur de cette profondeur pour différentes énergies :

**Équation II.2** 
$$d_{FWHM}^2 = \sigma_{profil}^2 - e^2$$

On peut donc représenter graphiquement  $d_{FWHM}$  en fonction de l'énergie. Dans la Figure II.16 sont réunis les résultats obtenus pour les deux expériences que nous avons menées sur la ligne FLUO, à une énergie d'excitation de 22 keV. En fonction de l'alignement du montage, on remarque que la profondeur peut varier de quelques micromètres (par exemple, de 26 à 30  $\mu m$  pour le Mn selon l'expérience). En prenant l'exemple de l'expérience n°1, une simple extrapolation de l'ajustement des données expérimentales permet de constater que, pour les éléments traces d'intérêt (Rb, Sr, Y, Zr), le volume d'analyse est étendu de 14,6 à 17 micromètres en profondeur.



Exemple de calcul pour la détermination de  $d_{FWHM}$  (cas de l'expérience n°1)

feuille	$E_f$ (keV)	$\sigma_{FWHM}$ ( $\mu m$ )	épaisseur $e$ ( $\mu m$ )	$d_{FWHM}$ ( $\mu m$ )
V	4,9	35,40	10	33,96
Mn	5,9	32,40	10	30,82
W	8,4	28,17	10	26,34
Zr	15,8	17,70	10	14,60
Mo	17,4	17,40	10	13,8

$$d_{FWHM}^2 = \sigma_{FWHM}^2 - e^2$$

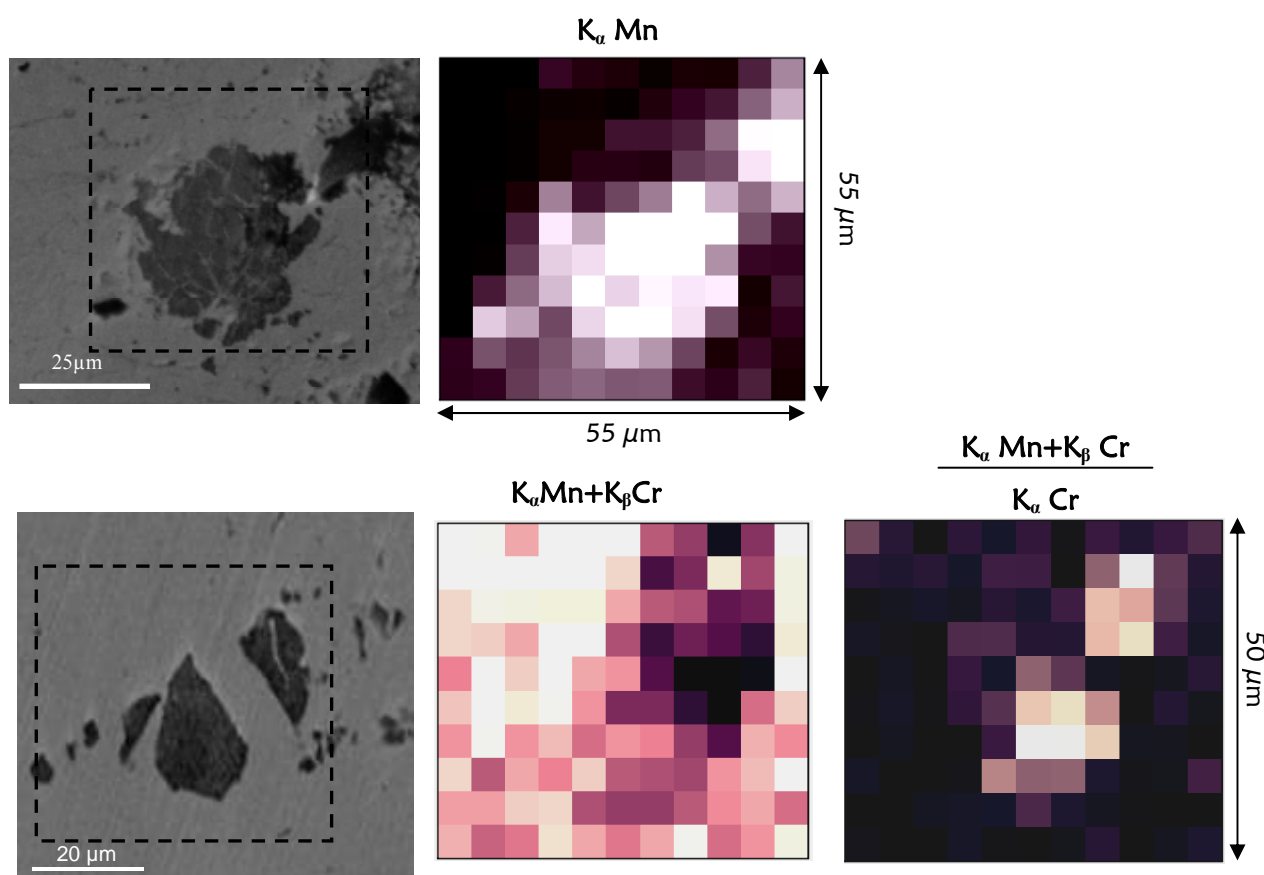
**Figure II.16 – Détermination expérimentale de la profondeur du micro-volume d'analyse à une énergie d'excitation de 22 keV. (Haut) : Représentation graphique de  $d_{FWHM}$  en fonction de l'énergie détectée. (Bas) : Résultats du calcul des valeurs de  $d_{FWHM}$  à une énergie de détection donnée dans le cas de l'expérience n°1**

### Protocole expérimental

Pour les mesures expérimentales, nous avons mis en place un protocole spécifique qui se déroule en trois étapes :

(i) En premier lieu, les inclusions doivent être précisément localisées sur la surface polie de l'échantillon. Pour ce faire, une cartographie de repérage rapide (10x10) en fluorescence X avec un pas de 5  $\mu m$  (temps de pose : 0,5 s par point) est effectuée dans la zone de localisation de chaque inclusion, en mesurant l'intensité du pic contribuant à la raie  $K_\alpha$  du Mn. En effet, les inclusions étudiées dans ce travail ayant des teneurs importantes en manganèse, la répartition de cet élément sur la surface nous permet donc de les repérer avec précision (Figure II.17 ; Haut).

L'énergie de fluorescence de la raie  $K_{\beta}$  du Cr correspond à l'énergie de la raie  $K_{\alpha}$  du Mn. Lorsque le filtre de chrome est utilisé et pour les inclusions à plus faible teneur en manganèse ( $<2\%_{\text{mass}}$  en MnO), il est possible que dans le pic attribué à la  $K_{\alpha}$  du Mn, la principale contribution soit celle de la  $K_{\beta}$  du Cr. Dans ce cas, la répartition du manganèse sur la surface se perçoit de manière moins nette. L'inclusion est alors repérée grâce à la cartographie générée par le rapport des intensités des raies  $(K_{\beta}\text{Cr} + K_{\alpha}\text{Mn})/ K_{\alpha}\text{Cr}$  (Figure II.17 ; Bas).

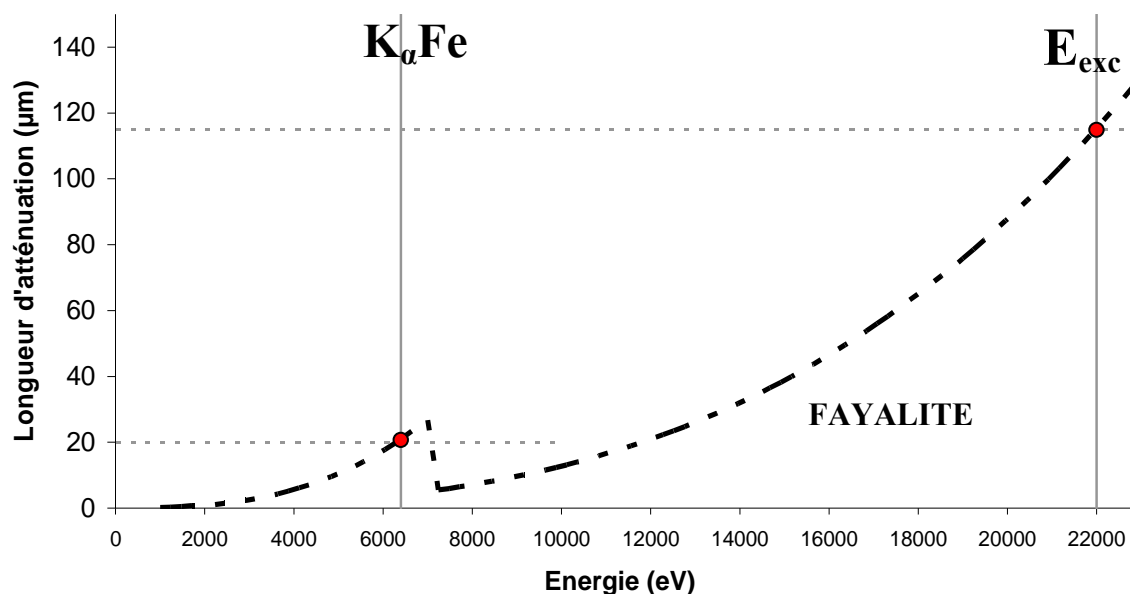


**Figure II.17** – Micrographies optiques de deux inclusions et cartographies de microfluorescence X associées. (Haut) : répartition de l'élément manganèse sur la surface de l'échantillon (Bas) : répartition de la somme des intensités ( $K_{\alpha}\text{Mn} + K_{\beta}\text{Cr}$ ) et du rapport des intensités  $(K_{\alpha}\text{Mn} + K_{\beta}\text{Cr})/K_{\alpha}\text{Cr}$

(ii) Une fois l'inclusion repérée en surface, il est nécessaire de le faire également en profondeur. C'est pourquoi, à partir du point le plus intense de la cartographie de surface, on réalise une traversée de l'inclusion par le volume analytique défini par le montage confocal, avec un pas de 5 µm, suivant la normale à la surface. Un profil du signal de la raie  $K_{\alpha}$  du Mn (ou de  $(K_{\beta}\text{Cr} + K_{\alpha}\text{Mn})/ K_{\alpha}\text{Cr}$ ) en profondeur peut être ainsi obtenu.

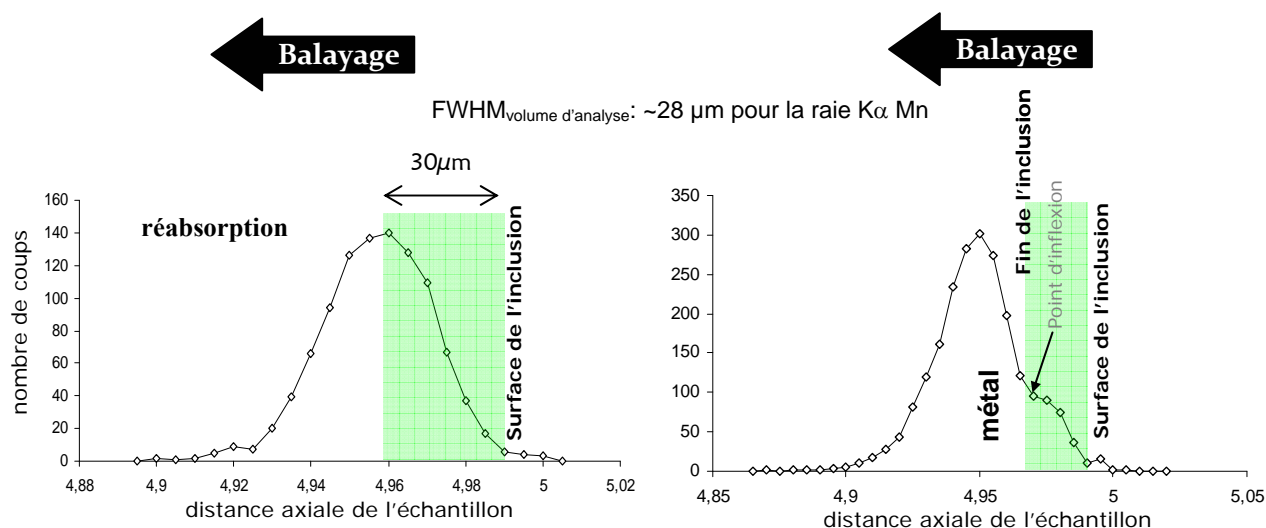
Nous avons modélisé la longueur d'atténuation d'un rayonnement X pour différentes énergies dans une matrice de fayalite, phase représentative de la composition de la plupart des

inclusions à analyser dans ce travail (Figure II.18). On constate que, dans ce type de matrice, le signal de fluorescence du fer est complètement absorbé pour des épaisseurs supérieures à vingt micromètres environ. Ainsi, le rayonnement X du fer est détecté pour des épaisseurs inférieures.



**Figure II.18 –** Courbe représentant la longueur d'atténuation ( $\mu\text{m}$ ) du rayonnement X en fonction de l'énergie (eV) dans une matrice fayalitique. Mise en évidence de l'atténuation du signal du fer sur un trajet de longueur de  $20\mu\text{m}$ .  $E_{\text{exc}}$  : énergie d'excitation utilisée sur la ligne FLUO

Par conséquent, deux formes différentes du profil du signal de la raie  $K_{\alpha}$  du Mn peuvent être obtenues, selon que l'inclusion est plus épaisse ou moins épaisse que vingt micromètres (Figure II.19). Lorsque l'inclusion est suffisamment profonde ( $>20\mu\text{m}$ ), l'atténuation du signal en profondeur est alors provoquée par la réabsorption du signal de fluorescence dans l'échantillon lorsque le micro-volume est positionné en profondeur dans l'inclusion. Le profil de la raie  $K_{\alpha}$  du Mn peut alors être modélisé par une gaussienne (cas de gauche). Au contraire, lorsque l'inclusion est peu profonde ( $<20\mu\text{m}$ ), le métal sous-jacent à l'inclusion est alors excité à partir d'une profondeur donnée et son signal en sortie n'est pas complètement absorbé. Le profil d'intensité de l'élément manganèse met alors en évidence un point d'inflexion expliqué par l'apparition des pics intenses des raies du fer (cas de droite).

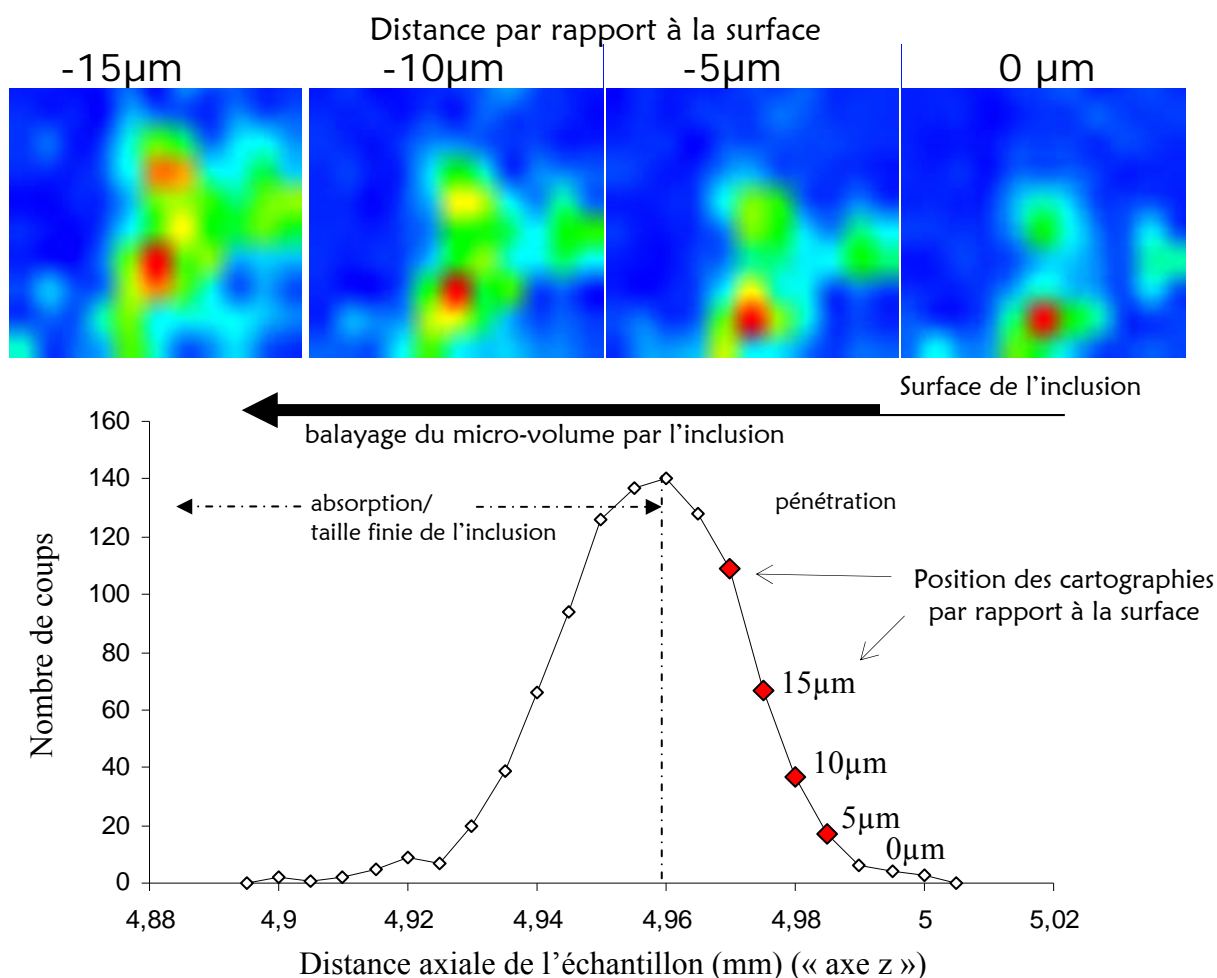


**Figure II.19 – Deux types de profil d'intensité de l'élément manganèse lorsque l'échantillon est déplacé selon l'axe  $z^{80}$ . (Gauche) : le métal n'est pas excité ; modélisation du profil par une gaussienne. (Droite) : le métal est excité à une profondeur donnée ; présence d'un point d'inflexion dans la montée du profil**

(iii) Différentes cartographies de fluorescence X sont ensuite effectuées à des positions de profondeurs distinctes (selon l'« axe  $z$  ») afin de se localiser en trois dimensions dans l'inclusion (Figure II.20). Une position optimale en profondeur est déterminée afin d'éviter l'analyse du métal sous l'inclusion. Pour ce faire, si l'inclusion est mince, le micro-volume d'analyse sera positionné plutôt en surface, avec la condition qu'un signal de fluorescence X suffisamment important soit détecté. Si l'inclusion est plus épaisse, le volume d'analyse sera positionné plus en profondeur de sorte à exciter un volume plus conséquent et favoriser la détection des éléments.

<sup>80</sup> Voir la Figure II.11.





**Figure II.20 – Profil d'intensité de l'élément manganèse en fonction de la position en profondeur et cartographies de fluorescence X du manganèse associées à différentes profondeurs**

(iv) Enfin, sur la cartographie réalisée à la profondeur optimale, nous repérons le point le plus intense du signal de fluorescence X du manganèse. De la sorte, une position en trois dimensions est déterminée. L'acquisition des spectres de fluorescence X est ensuite effectuée sur une durée de 3600 secondes.

#### III.3.4.5. Quantification des éléments traces

Les stratégies de quantification de la fluorescence X conventionnelle ne peuvent être utilisées pour la fluorescence X en géométrie confocale, en raison surtout d'une forme non constante du micro-volume d'analyse qui dépend de l'énergie d'excitation ainsi que de l'énergie de fluorescence pour un montage confocal. Une équipe de chercheurs de l'université technique de Berlin (Institute for Optics and Atomic Physics) a cherché à modéliser la forme de ce volume d'analyse et a établi un algorithme pour les matériaux multicouches, afin de déterminer la composition chimique et l'épaisseur de ces différentes couches (Malzer & Kanngießer, 2005 ;

Mantouvalou *et al.*, 2008). Pour la majorité des études utilisant le montage confocal, la composition globale du matériau n'est pas connue, et l'analyse porte sur des matériaux non débouchants en surface (Vincze *et al.*, 2004). Dans le cadre de l'analyse inclusionnaire, nous pouvons considérer que le modèle d'étude est moins complexe :

1. l'inclusion affleure la surface de l'échantillon (pas de problèmes inhérents à l'absorption des couches supérieures),
2. la composition de l'inclusion peut être considérée, en première approche, comme homogène
3. la composition en éléments majeurs de l'inclusion est connue car dosée par d'autres méthodes.

### Méthode du standard interne

Pour l'exploitation des spectres, la composition générale de l'inclusion est prise en compte car les éléments majeurs ont été préalablement dosés par EDS. La méthode de quantification peut donc s'appuyer sur l'utilisation d'un standard interne. L'élément qui remplit ce rôle doit répondre à plusieurs critères. Il doit être présent en quantité suffisante, c'est-à-dire largement supérieure aux limites de détection en EDS pour que sa mesure ne soit pas entachée d'une incertitude significative. La fluorescence secondaire des éléments de numéro atomique supérieur ne doit pas affecter son émission. Le standard interne ne doit pas être présent dans le métal ou qu'en quantité négligeable. Dans notre cas, l'étalon interne choisi pour la détermination des concentrations des éléments traces est le manganèse<sup>81</sup>, élément caractéristique de l'ensemble des inclusions étudiées. L'analyse de l'inclusion est globale. Les variations de composition étant inférieures au volume sondé, la teneur en manganèse correspondant à une moyenne de la composition de l'inclusion. On peut donc considérer que la distribution du manganèse est homogène au sein de l'inclusion.

Dans les cas les plus favorables, c'est-à-dire quand l'inclusion est suffisamment large en surface et épaisse en profondeur, le micro-volume d'analyse ne sondera pas la matrice métallique autour de l'inclusion. Pour les cas où l'inclusion est moins profonde, il se peut que le métal environnant soit, en partie, excité. Cependant, si son émission de fluorescence est minimale et acceptable<sup>82</sup>, et dans la mesure où aucun élément trace lithophile n'est présent dans le métal, la méthode du standard interne manganèse permettra d'obtenir une quantification des quatre éléments traces : Rb, Sr, Y et Zr.

<sup>81</sup> Nous verrons dans le Chapitre IV, que le manganèse pourrait passer dans le métal mais en très faible quantité (<60 ppm).

<sup>82</sup> C'est-à-dire qu'elle n'empêche pas la détection des éléments traces d'intérêt.

### Le calcul des concentrations

Nous avons choisi d'utiliser le logiciel PyMCA, développé à l'ESRF (Solé *et al.*, 2007) pour une question d'accessibilité mais aussi parce que ce logiciel a souvent pu être testé dans le cadre d'analyses inclusionnaires en  $\mu$ XRF conventionnelle, montrant par ailleurs sa robustesse en quantification. Ce logiciel n'est pas initialement adapté aux mesures en géométrie confocale. Par conséquent, la procédure de calcul qui a été adoptée est basée sur une simplification du système.

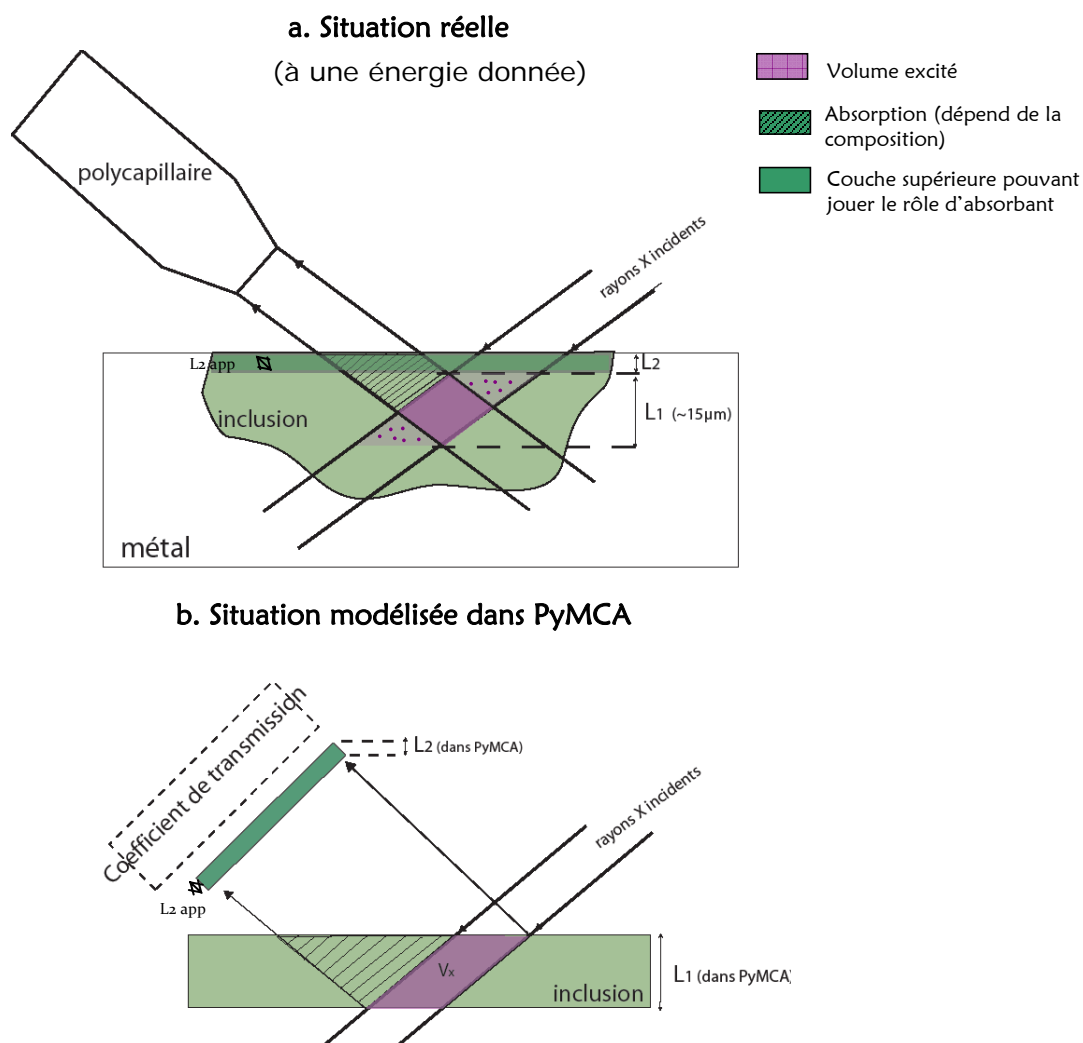
Avec les paramètres qu'il est possible de considérer dans le logiciel (géométrie, détermination d'une épaisseur finie du matériau sondé, filtres, ...), nous avons tenté d'approcher au mieux la situation réelle du montage confocal. La Figure II.21 illustre la situation qui est modélisée dans PyMCA et la compare à la situation réellement obtenue avec le montage confocal.

**1** - Premièrement, l'épaisseur de la couche de l'échantillon ( $L_1$  sur le schéma) sondée par le faisceau incident est fixée dans le logiciel. Celle-ci correspond à la valeur de la profondeur du micro-volume d'analyse ( $d_{FWHM}$ ) et dépend donc de l'élément considéré. Dans la mesure où les éléments traces Rb, Sr, Y et Zr ont une énergie très proche, les valeurs de  $d_{FWHM}$  sont également voisines (entre 14,6  $\mu$ m et 17  $\mu$ m pour l'expérience n°1, voir le début du § II.3.3.4). Dans le cadre de ce travail, nous considérerons qu'elles sont équivalentes et de l'ordre de 15  $\mu$ m<sup>83</sup>. Une seule couche d'épaisseur fixe a ainsi été modélisée.

**2**- Ensuite, lorsque le micro-volume d'analyse se situe en profondeur par rapport à la surface, une couche supérieure de l'inclusion, d'épaisseur  $L_2$ , peut jouer le rôle d'absorbant sur le trajet du faisceau réfléchi. Dans ce cas un filtre de même épaisseur, dont la composition correspond à celle de l'échantillon, a été modélisé dans PyMCA. Cette épaisseur n'a toutefois pas été modélisée à l'incidence. On peut supposer que l'effet absorbant de cette couche est négligeable en entrée. En effet, on constate sur la Figure II.18 qu'à une énergie d'excitation de 22 keV la longueur d'atténuation du rayonnement X dans une matrice fayalitique est élevée (de l'ordre de 115  $\mu$ m). Seul 8% du rayonnement X est absorbé sur un trajet de 10 micromètres.

En revanche, le polycapillaire positionné devant le détecteur ne peut être pris en compte par le logiciel. Or, nous avons vu que celui-ci a pour effet, sur le signal, de limiter la transmission des photons qui est dépendante de l'énergie.

<sup>83</sup> Des tests ont été effectués avec les différentes épaisseurs associées aux différents éléments. Ils ont montré que les résultats n'étaient pas significativement modifiés lorsque qu'une seule épaisseur est considérée pour les quatre éléments.



**Figure II.21 – Schéma de l'arrangement instrumental, à une énergie donnée, pour (a) la situation réellement observée en  $\mu\text{XRF}$  confocale ; (b) la situation modélisée dans le logiciel PyMCA. La comparaison met en évidence une différence dans la géométrie des unités d'excitation et de détection**

Ainsi, dans PyMCA, deux paramètres ne sont pas pris en compte :

- (1) la troncature du volume ( $V_x$ ) ;
- (2) l'absorption du polycapillaire.

En conséquence, nous choisissons de corriger l'écart au modèle pris en compte par PyMCA en appliquant un coefficient de transmission. Nous appellerons ce coefficient,  $\text{Coef}_{\text{trans}}$ , dans la suite de ce travail.

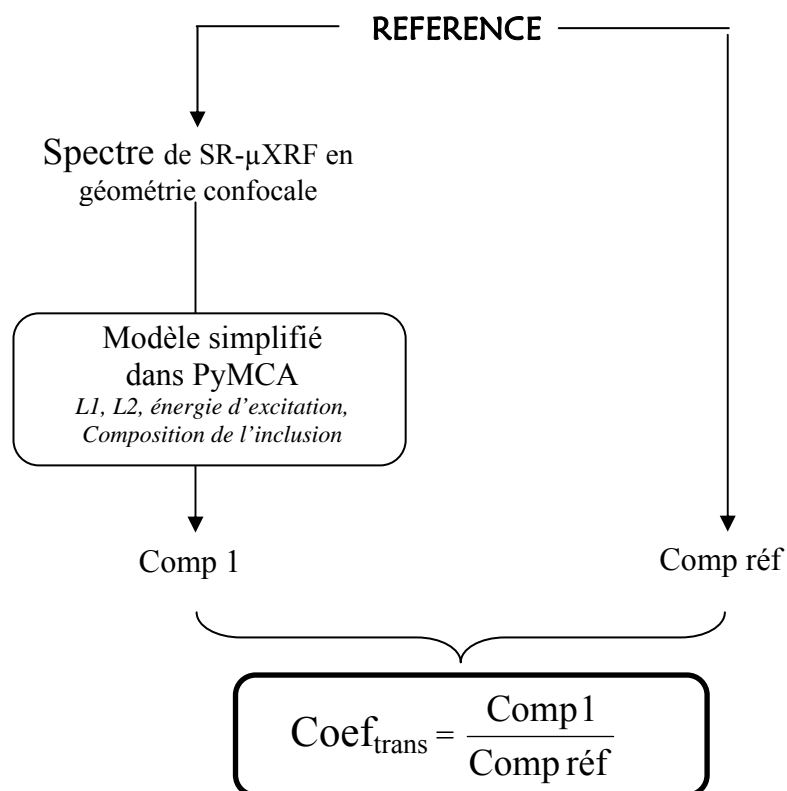
**3-** De nombreuses modifications ont donc été apportées pour la modélisation du montage dans PyMCA par rapport à la situation en géométrie confocale. Afin de déduire le coefficient de transmission, un étalonnage expérimental spécifique a été réalisé pour chaque alignement du montage à partir d'échantillons de référence représentatifs des matrices inclusionnaires. Ceux-ci sont de compositions en éléments majeurs proches de celles des inclusions que l'on souhaite caractériser. Ces références sont des verres que nous avons, en partie, synthétisés à partir de scorie broyée<sup>84</sup> ainsi que des inclusions de tailles supérieures au millimètre et homogènes<sup>85</sup>.

Pour chaque élément, nous calculons la valeur du coefficient de transmission à l'aide de plusieurs références afin de s'assurer de la reproductibilité et donc de la représentativité des résultats. La profondeur de pénétration du micro-volume d'analyse dans l'échantillon est connue grâce aux profils d'intensité du manganèse, procédure déjà décrite dans ce même paragraphe. Un spectre de référence est ensuite acquis pour différentes positions du micro-volume en profondeur (surface, 5 $\mu$ m, 10 $\mu$ m, 15 $\mu$ m, ...). Nous déterminons une concentration à partir du modèle simplifié dans PyMCA avant de calculer le coefficient de transmission à partir de la différence de ces résultats avec les concentrations connues des références (Figure II.22).

---

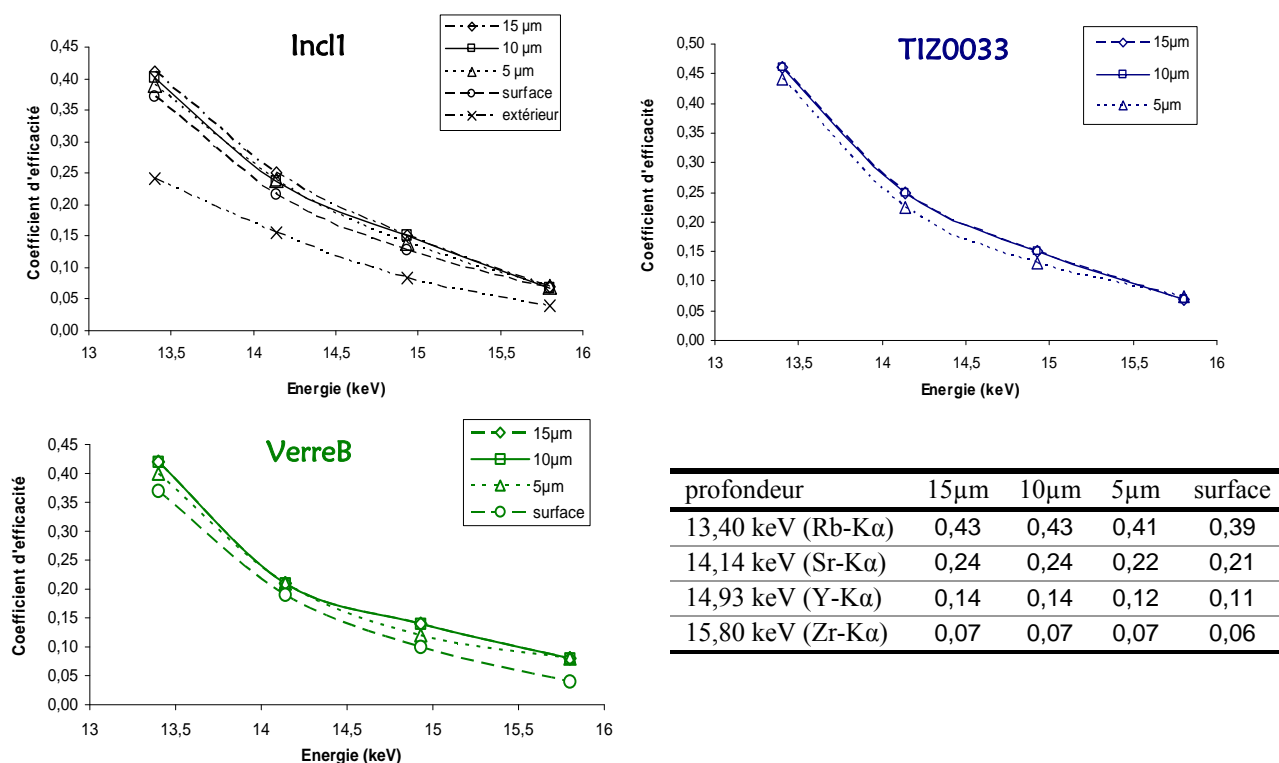
<sup>84</sup> La préparation des poudres de scorie a été détaillée dans le § II.1.

<sup>85</sup> Les poudres de scorie, pour l'obtention des verres synthétisés, ont été analysées par ICP-MS et INAA, tandis que les verres eux-mêmes ont été étudiés par LA-ICP-MS. Le verre nommé verreB a été synthétisé à partir de scorie du Pays de Bray par D.Brunelli et A-M. Desaulty au laboratoire Pierre Süe (CEA/CNRS). Les pastilles de verre, nommées TIZ, ont été fabriquées par V. Serneels à partir de minerais lombards. Le mode de préparation de ces pastilles est discuté dans Serneels (1993), p.190-193. Concernant les inclusions, elles ont été analysées par LA-ICP-MS montrant ainsi l'homogénéité de leur matrice.



**Figure II.22** – Principe du calcul, mis en place dans ce travail, du coefficient de transmission à une profondeur et une énergie données. *Comp 1* : composition de l'échantillon référence déterminée par le logiciel PyMCA ; *Comp réf* : composition connue de l'échantillon référence

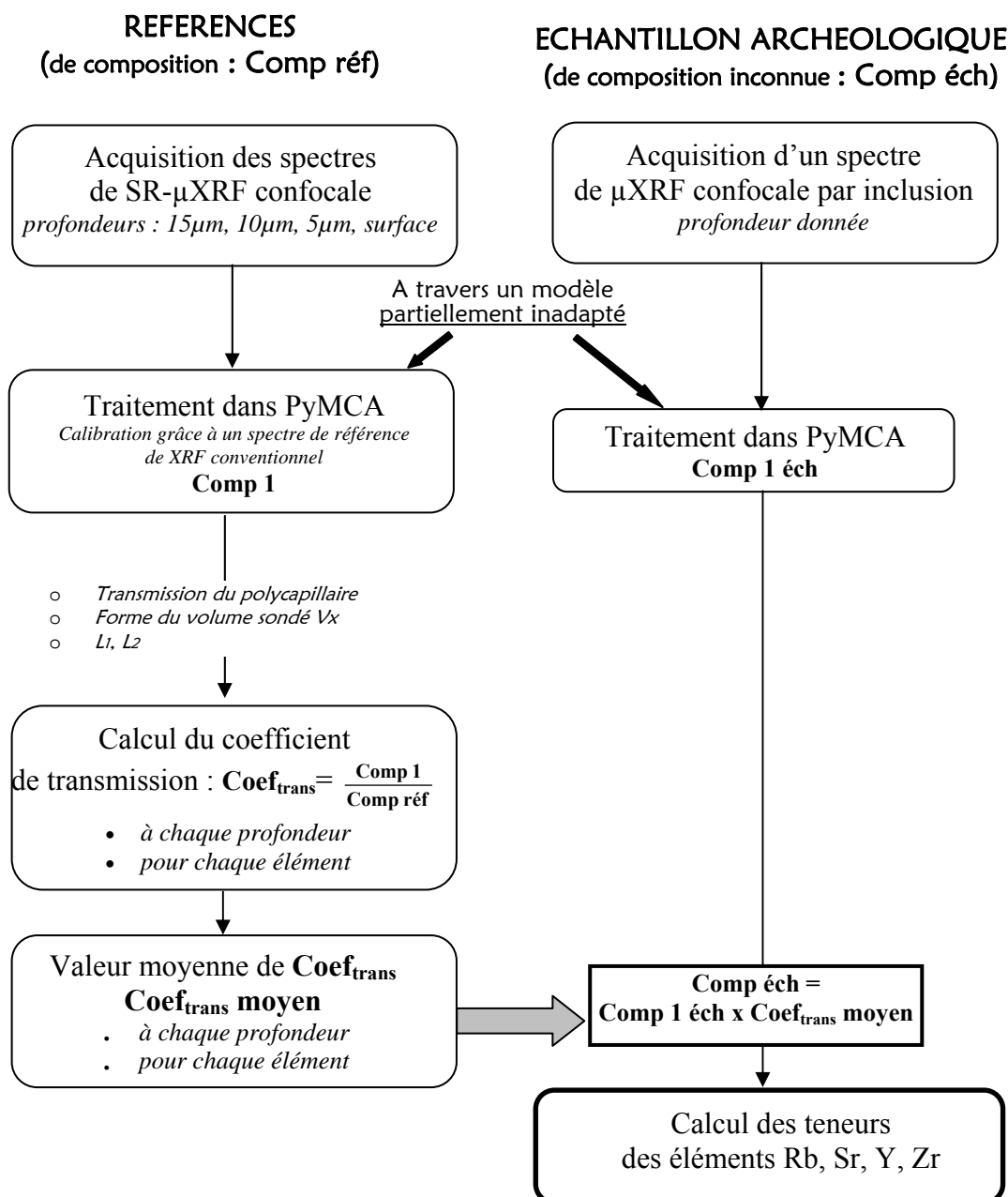
En procédant de cette manière, les courbes de ces coefficients en fonction de l'énergie, obtenues à partir de trois références (Incl1, TIZ0033, VerreB), sont représentées sur la Figure II.23. Une valeur moyenne du coefficient aux différentes profondeurs et pour chaque élément trace est calculée. Celle-ci est reportée dans le tableau de la même figure.



**Figure II.23 – Coefficient de transmission en fonction de l'énergie de fluorescence calculé à différentes profondeurs dans les échantillons de référence Incl1, TIZ0033 et VerreB**

Pour une énergie donnée, il apparaît que les valeurs expérimentales de  $\text{Coef}_{\text{trans}}$  sont globalement toujours les mêmes quelle que soit la profondeur d'analyse quand le micro-volume est dans l'inclusion ( $>5\mu\text{m}$ ). Cela montre que la modélisation simplifiée du montage dans PyMCA est acceptable et que le coefficient de transmission traduit uniquement les effets du capillaire et du volume  $V_x$ . En revanche, lorsque le micro-volume d'analyse affleure la surface de l'échantillon, la valeur de  $\text{Coef}_{\text{trans}}$  est beaucoup moins élevée, comme le montre la courbe obtenue pour la référence Incl1 pour le cas « extérieur ». Quand une partie du micro-volume est en dehors de l'échantillon, la simplification dans PyMCA n'est pas satisfaisante. Dans ce cas, le coefficient sert aussi à corriger le fait que le volume ne se trouve pas complètement dans l'échantillon.

Pour les échantillons de composition en éléments traces inconnue, les concentrations calculées par le logiciel, en fonction de la position en profondeur, peuvent donc bien être corrigées du coefficient de transmission moyen propre à chaque énergie. Le processus de quantification détaillé dans cette partie est résumé dans la Figure II.24.



**Figure II.24** – Principe de la quantification, mis en place dans ce travail, des éléments traces Rb, Sr, Y, Zr pour les analyses en SR-μXRF confocale. Comp 1 : composition de l'échantillon référence déterminée par le logiciel PyMCA ; Comp réf : composition connue de l'échantillon référence ; Comp 1 éch : composition de l'inclusion de l'échantillon archéologique déterminé par le logiciel PyMCA

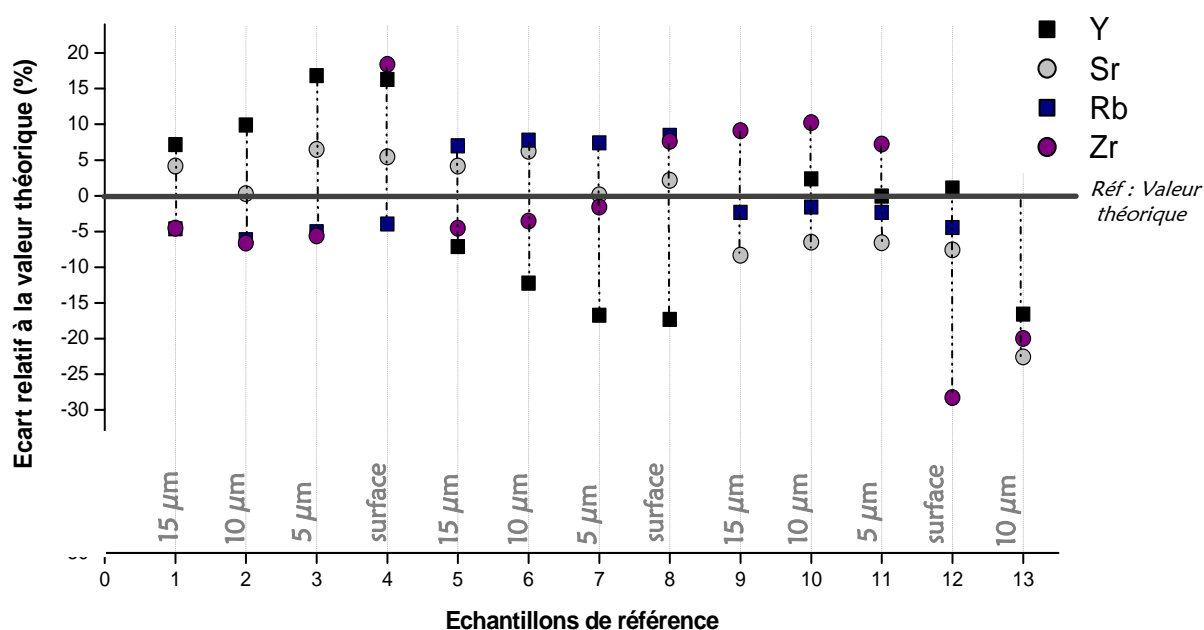


## III.3.4.6. Intercomparaison des méthodes

Pour trois prélèvements d'armures (W.C A.144, W.C A.235 et W.C. A.143), certaines inclusions étaient d'une taille suffisante ( $\sim 30\mu\text{m}$ ) pour être étudiées par LA-ICP-MS<sup>86</sup> au L.M.T.G. (Annexe K).

Les inclusions qui ont pu être analysées par LA-ICP-MS et  $\mu\text{XRF}$  confocale ont fait l'objet d'une intercomparaison du point de vue des résultats de quantification en éléments traces. Nous avons également comparé les teneurs obtenues sur les échantillons de référence, calculées à partir du coefficient de transmission moyen.

Pour les dosages en  $\mu\text{XRF}$  confocale, une incertitude relative peut être calculée à l'aide des échantillons de référence. La Figure II.25 présente les écarts relatifs à la valeur de référence pour quatre échantillons de référence, aux différentes profondeurs.



**Figure II.25 – Ecart relatif en % entre la valeur théorique et la valeur calculée en  $\mu\text{XRF}$  confocale à partir de la calibration expérimentale développée pour plusieurs échantillons de références aux différentes profondeurs**

On constate que pour les éléments Y et Sr, l'écart relatif maximal est d'environ 20%. L'écart est plus minime pour l'élément Rb. Pour ce dernier, les résultats rendent compte d'une erreur maximale de près de 10% relatifs. Concernant l'élément Zr, les écarts sont pour la majorité des cas inférieurs à 20% excepté pour un échantillon de référence (n°12) pour lequel l'écart est

<sup>86</sup> Il s'agit des trois plus grands prélèvements qui ont pu être très légèrement repolis après analyse.

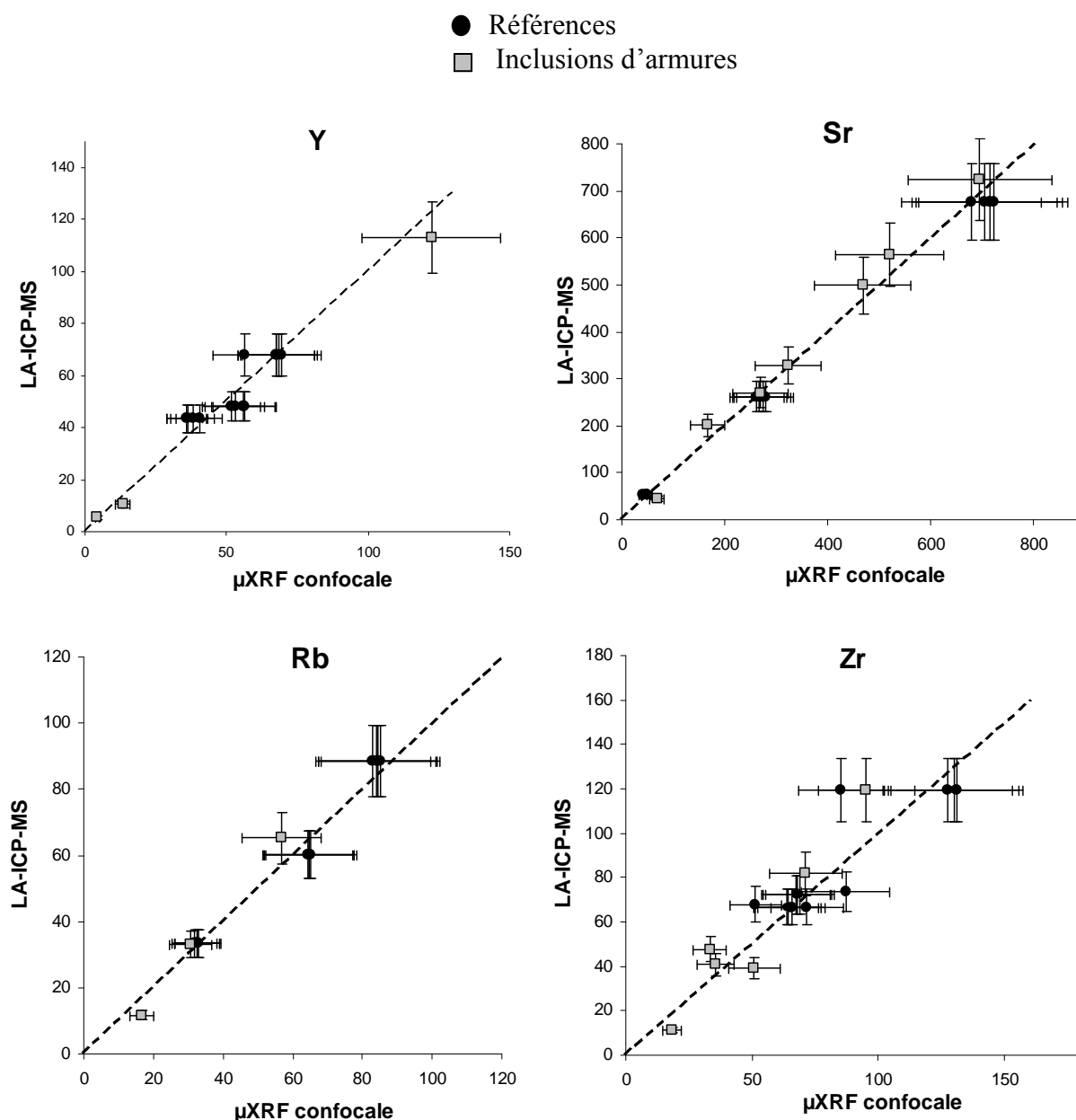
d'environ 28% relatifs. Nous constatons que les erreurs relatives les plus élevées concernent principalement les analyses faites en surface de l'échantillon. Nous avons vu que la simplification dans PyMCA n'est pas satisfaisante lorsque le micro-volume ne se trouve pas complètement dans l'échantillon. Même si le coefficient de transmission calculé à cette position tient compte en partie de ce fait, on remarque néanmoins que l'erreur engendrée est plus importante par rapport aux autres positions. L'écart relatif de 28% mis en évidence pour l'élément Zr correspond justement à ce cas.

Dans la suite de ce travail, si l'on néglige cet écart de 28%, nous considérerons que les mesures obtenues en  $\mu$ XRF confocale sont entachées d'une incertitude relative de 20%. Les erreurs relatives associées aux mesures LA-ICP-MS sont de l'ordre de 12%. Par conséquent, nous pouvons présenter les résultats de la comparaison des teneurs en Y, Sr, Rb et Zr, associées à leur erreur relative, sous forme de diagramme de corrélation (Figure II.26). Notons que les teneurs en yttrium n'ont pas toujours pu être quantifiées dans les inclusions des armures eu égard aux limites de détection.

Les diagrammes illustrent une corrélation acceptable des dosages en  $\mu$ XRF confocale par rapport aux teneurs mesurées en LA-ICP-MS. Toutefois, pour l'élément Zr, nous observons que les résultats sont légèrement plus dispersés. Nous pouvons expliquer ce fait par une superposition des raies  $K_{\alpha}$  du Zr et  $K_{\beta}$  du Sr<sup>87</sup>. Les teneurs en Sr sont généralement conséquentes dans les échantillons, il est donc possible que la raie  $K_{\beta}$  soit suffisamment excitée pour recouvrir partiellement le pic de la raie  $K_{\alpha}$  du Zr. C'est ce qui a été observé pour une grande majorité des spectres de fluorescence X.

---

<sup>87</sup> Cf. § III.3.3.3 de ce chapitre.



**Figure II.26 – Comparaison des teneurs en éléments traces déterminées en  $\mu$ XRF confocale et en LA-ICP-MS pour les échantillons de référence et pour quelques inclusions d'armures. Barres d'erreur : incertitude relative associée à chaque méthode d'analyse (12% : LA-ICP-MS ; 20% :  $\mu$ XRF confocale) ; Droite en pointillés : bissectrice d'équation  $y=x$**

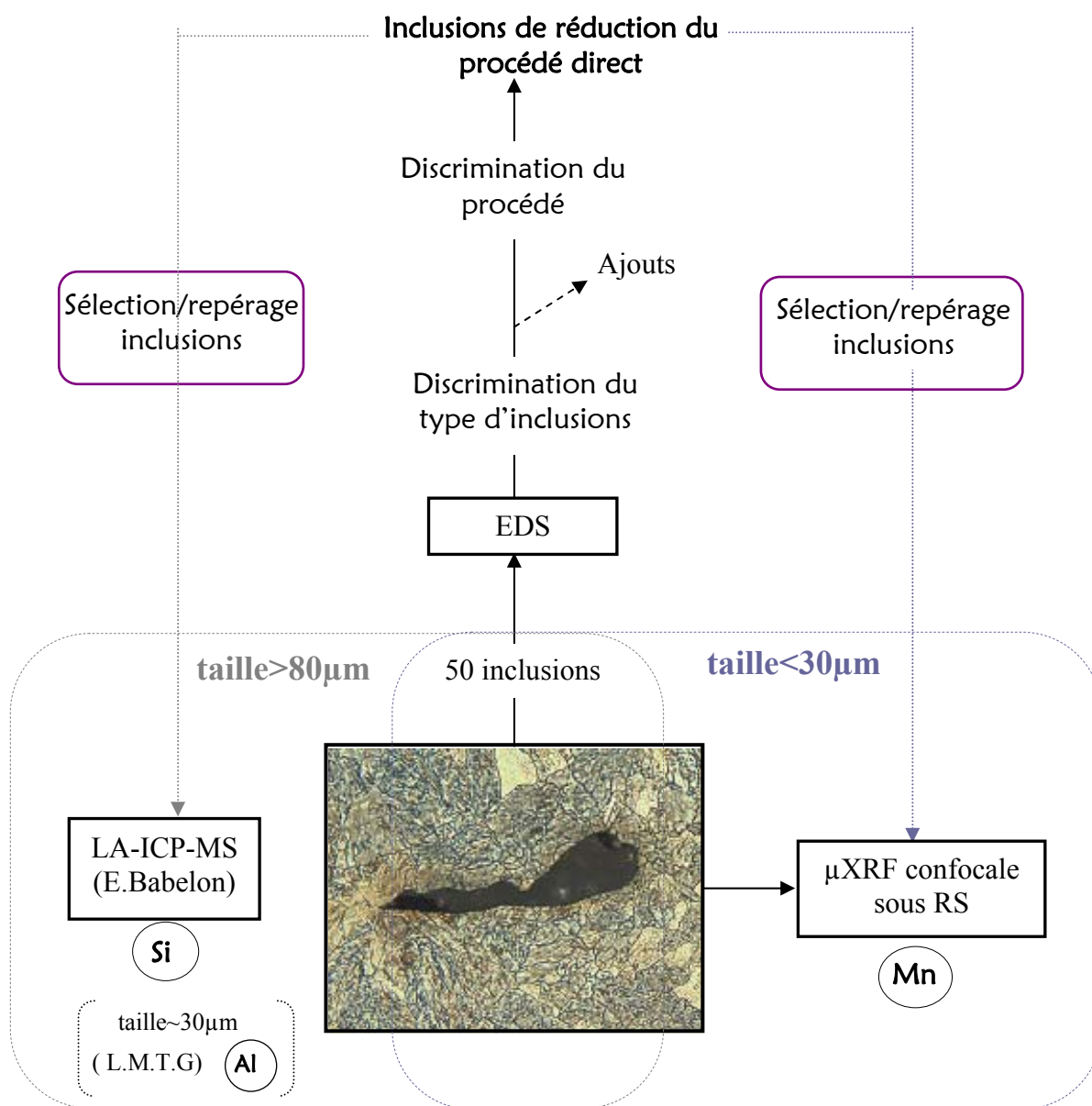
Il apparaît donc qu'une quantification fiable des teneurs en  $\mu$ XRF confocale est possible sous réserve de pouvoir réaliser une calibration préalable. Il est important de rappeler que seul l'emploi d'échantillons de référence ayant une matrice de composition identique à celle des inclusions étudiées permet d'obtenir un dosage acceptable des éléments traces Rb, Sr, Y et Zr.

Cette méthode, même si elle ne permet pas l'analyse d'un nombre important de traces lithophiles, peut avoir son utilité pour l'analyse inclusionnaire des prélèvements de petite taille

comme celle des échantillons d'armures. En effet, l'ICP-MS par ablation laser ne permet pas toujours de quantifier les éléments traces, pour les plus petites et les plus fines inclusions, même en atteignant une taille d'ablation de l'ordre de vingt micromètres. Ainsi, sur les neuf prélèvements d'armures étudiés dans ce travail, seuls trois ont pu être étudiés par LA-ICP-MS.

### III.3.5. Bilan

*In fine*, la démarche analytique appliquée sur une inclusion donnée en fonction de sa taille est résumée dans la Figure II.27 :



**Figure II.27 – Bilan des analyses réalisées sur une inclusion en fonction de sa taille. L'élément chimique entre parenthèses indique le standard interne utilisé pour la quantification des éléments traces**



# **Chapitre III :**

## **DESCRIPTION ET CARACTÉRISATION DU MATÉRIEL D'ÉTUDE**



## Chapitre III

### DESCRIPTION ET CARACTÉRISATION DU MATÉRIEL D'ÉTUDE

LE CHAPITRE I A MIS EN EVIDENCE qu'une caractérisation des signatures chimiques des zones de production considérées est une étape nécessaire avant toute étude de provenance. Il a donc été indispensable de mettre en place un corpus de référence capable de définir les signatures chimiques, en particulier pour l'Ariège et la Lombardie, dans le traitement de nos problématiques visées. Ce chapitre a pour objectif de justifier et présenter les échantillons géologiques et archéologiques qui constituent ce corpus et sur lesquels une majeure partie de l'analyse de cette étude est basée. Nous ne considérerons pas ici les objets d'origine inconnue qui seront présentés plus avant dans le Chapitre V.

Ce chapitre se divise en trois parties, chacune d'elles correspondant à la caractérisation d'espaces sidérurgiques distincts. La première partie décrira la manière dont ont été choisis les sites et les échantillons en Ariège ainsi que les analyses de composition et structurales des échantillons sélectionnés. On y précisera la nature du minerai et la composition des échantillons collectés. La même démarche sera ensuite appliquée à l'espace lombard. Nous présenterons dans une troisième partie, et de manière succincte, les échantillons provenant d'autres espaces de production utiles à notre problématique : l'Andorre, la Montagne Noire et le Dauphiné. Enfin, nous comparerons les données de composition acquises sur les échantillons des différents espaces de production afin de rendre compte d'éventuelles singularités de composition.

La totalité des échantillons analysés sont récapitulés dans un tableau disponible dans l'Annexe R.



## I. LES PYRÉNÉES ARIÉGEOISES

### I.1. CARACTERISATION DES MINERAIS GEOLOGIQUES

#### *I.1.1. Les exploitations médiévales en Ariège*

En Ariège, les mines qui s'imposent à l'époque médiévale sont les mines du haut Sabarthès : de Sem dans le Vicdessos et de Château-Verdun dans la haute vallée de l'Ariège. D'autres exploitations, bien plus modestes, sont également attestées dans la vallée de Saurat et d'Arse.

Pour la mine de Sem associée au Mont Rancié qui constitue une véritable masse ferrière, les extractions de minerai au Moyen Âge étaient effectuées sur le versant nord-ouest du Mont Rancié principalement, le versant sud du côté de Lercoul, mais aussi à Larnat, à Larcat, parmi d'autres minières. Les mines du Mont Rancié sont prépondérantes dans toute la région métallurgique de l'Ariège et ont ainsi majoritairement et régulièrement approvisionné le bassin sidérurgique que forment le Couserans, le Comté de Foix et le Pays d'Olmes.

Concernant les gisements de la vallée de Saurat, aucun indice d'une exploitation médiévale n'a jusqu'ici été retrouvé. Le gisement d'Arse représente, quant à lui, une modeste minière, décrit comme un gisement de fer pauvre<sup>88</sup>.

Par conséquent, nous avons principalement prospecté sur le Mont Rancié, sur le versant nord-ouest. Du minerai a été collecté au niveau des différentes entrées de mines qui le jalonnent du sommet à l'une des premières entrées de mines au dessus du village de Sem (Figure III.1). Dans la mesure où les mineurs pratiquaient l'extraction en descendant, les travaux les plus anciens se situent au sommet du Rancié.

Un autre secteur d'exploitation est attesté sur le Mont Rancié, sur le versant est-sud-est, avec la présence d'un chapelet de mines de fer. Sur ce versant, il a été montré qu'un atelier de réduction, le site de Lercoul daté du III<sup>e</sup> siècle, utilisait le minerai extrait à proximité. Nous reviendrons ultérieurement sur la présentation de ce site de réduction. Les études archéologiques ont également montré que l'hypothèse d'une extraction médiévale dans cette zone ne peut être exclue (Dubois, 2000). C'est pourquoi, nous avons intégré au corpus des minerais géologiques collectés à proximité du site de Lercoul (R<sub>10</sub>, 2190hém, 2189goeth, Lerc2070)<sup>89</sup>.

---

<sup>88</sup> D'après les relevés du B.R.G.M. Cf. B.R.G.M (1984).

<sup>89</sup> A l'exception de R<sub>10</sub>, les échantillons de minerais de cette zone avaient été préalablement mis sous forme de poudre pour des analyses réalisées par A.Ploquin au C.R.P.G de Nancy.



Même si les lieux d'extraction médiévaux ne sont pas uniques dans le Comté de Foix (Rancié, Château-Verdun, Saurat, Arse), ils correspondent essentiellement au puissant gisement s'étendant de Vicdessos à Château-Verdun qui regroupe les mines les plus importantes. Seules ces mines sont désignées comme sources de minerais dans les textes, au moins jusqu'en 1343 (Verna, 2001). Aucun minerai des exploitations de Château-Verdun n'a pu être analysé dans le cadre de ce travail. Néanmoins, les mines de Sem et de Château-Verdun appartiennent à un même gisement débutant à Vicdessos pour se terminer aux environs des Cabannes. Ce gisement, étendu de 19km de long et de 2 à 4 km de large est constitué d'une série de gîtes distribués dans les calcaires du Dévonien (Figure III.2). Il est ainsi vraisemblable de penser que les minerais de Sem et de Château-Verdun, qui correspondent au même gisement, sont de nature géochimique semblable. Nous avons vu dans le Chapitre I § IV.2.2 que les calcaires du Dévonien contiennent des minéralisations ferrières, sidérites et ankérites ( $\text{Ca(Fe,Mg,Mn)(CO}_3)_2$ ) riches en manganèse, dont l'altération superficielle a transformé la sidérite originelle en hématite et goethite (Jarrier, 1993).

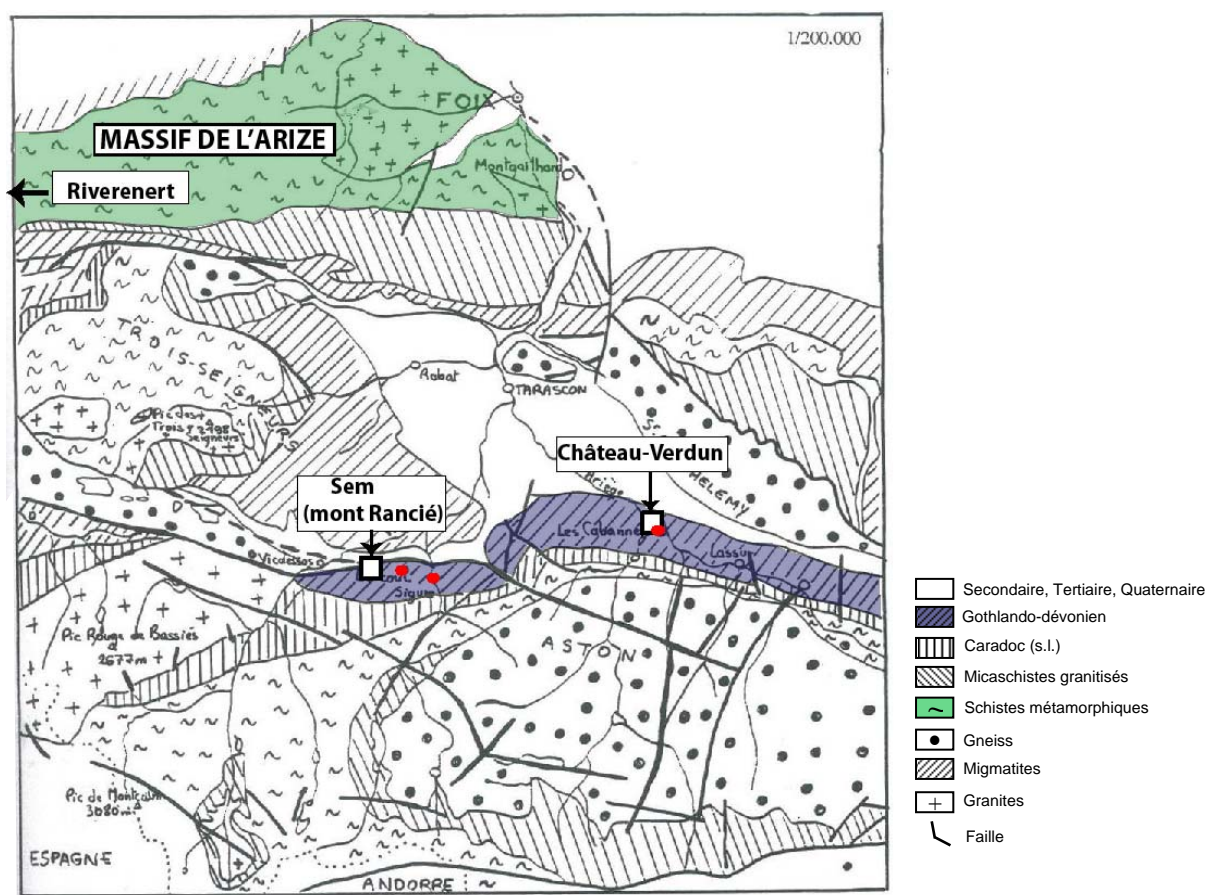
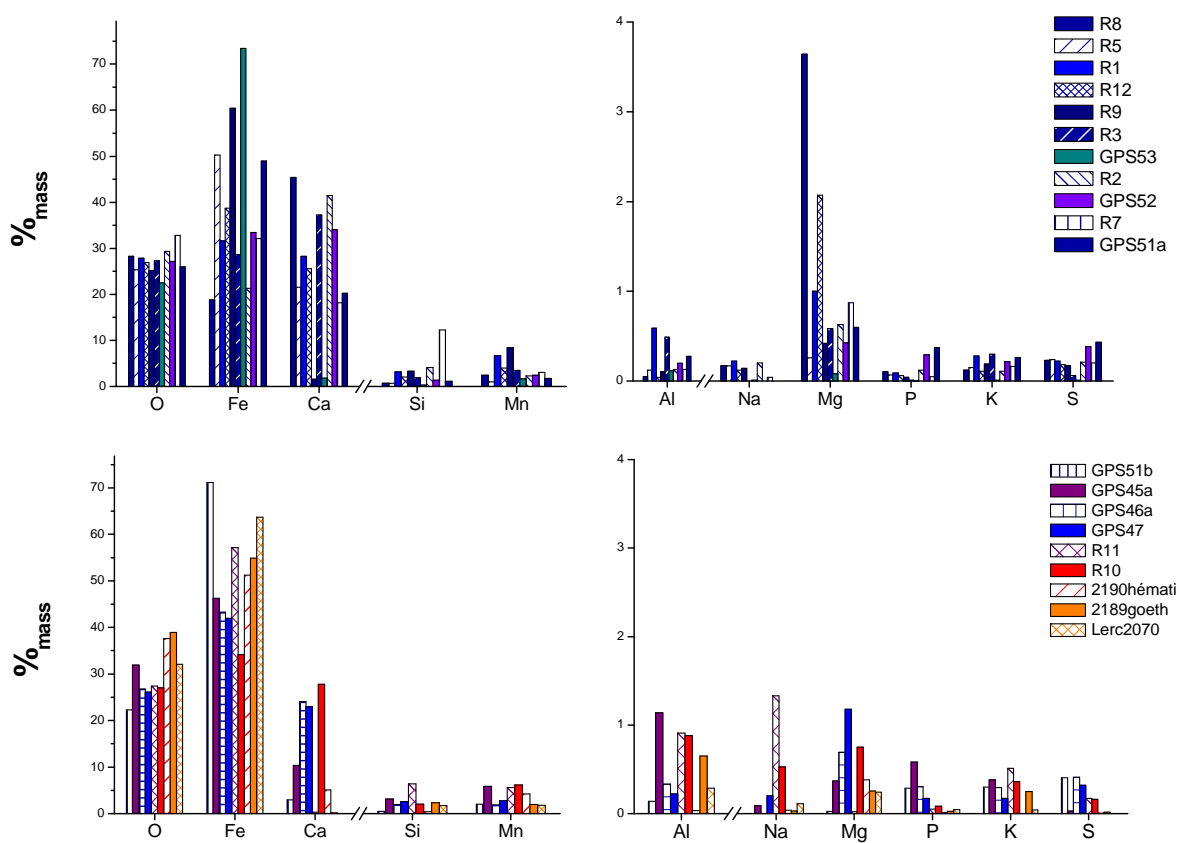


Figure III.2 – Carte géologique de la partie centrale de la Haute Ariège et localisation des exploitations (Tollon, 1964)

Dans le Couserans, des mines de fer médiévales de plus faible envergure sont connues à Riverenert et à Ustou (Verna, 2001). Aucun minerai géologique n'a été retrouvé dans ces zones. Nous verrons dans la présentation des sites archéologiques que des scories issues du minerai exploité à Riverenert, situé sur le versant nord du massif de l'Arize (Figure III.2), ont en revanche pu être analysées.

### I.1.2. Composition des minerais

Les compositions en éléments majeurs des différents prélèvements de minerais géologiques ont été déterminées par EDS couplée au MEB. Les résultats sont reportés dans la Figure III.3 sous forme d'histogrammes.

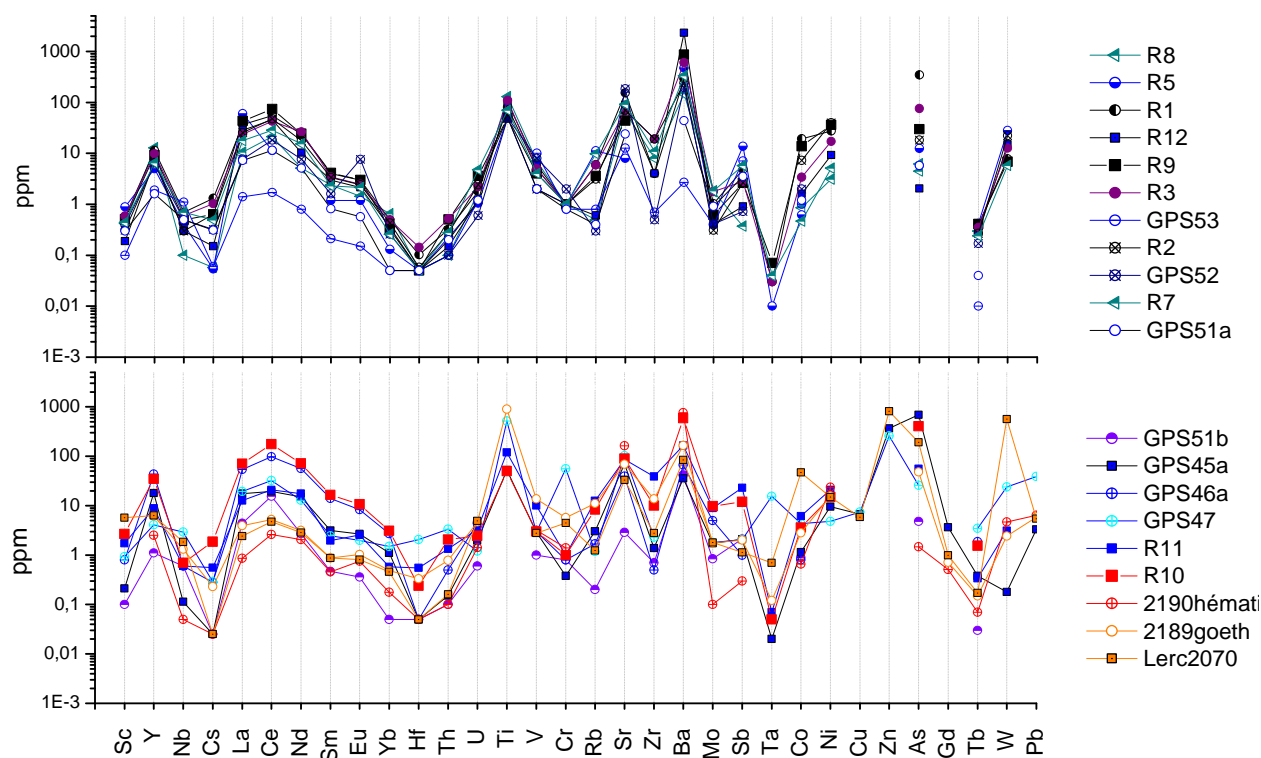


**Figure III.3 – Compositions en éléments majeurs des minerais géologiques prélevés sur le Mont Rancié ; barres bleutées : versant ouest du Rancié ; barres orangées : versant est-sud-est du Rancié (Lercoul) (EDS)**

On constate que les teneurs en Mn sont particulièrement élevées pour tous ces minerais ( $\sim 4\%_{\text{mass}}$  en moyenne) ce qui confirme que les oxydes de fer du minerai proviennent bien de la sidérite manganésifère primaire. Le phosphore est quasiment absent de la composition de l'ensemble des minerais ( $< 0,7\%_{\text{mass}}$ ). Ces résultats mettent en lumière un constat majeur qui a

déjà été soulevé dans le Chapitre I : les minerais du Vicdessos ont une signature chimique forte. Ils sont caractérisés par la présence en quantités importantes de l'élément Mn et l'absence de l'élément phosphore. Ce point sera discuté plus en détail dans le Chapitre IV de cette recherche. La composition en Ca est variable, pouvant atteindre une teneur de 40%<sub>mass</sub> pour certains échantillons. Cette teneur est caractéristique de la calcite. Remarquons aussi des teneurs notables en magnésium pour certains minerais (>1%<sub>mass</sub>). Les teneurs en soufre sont, quant à elles, très faibles (<0,5%<sub>mass</sub>). *In fine*, les minerais des mines du Mont Rancié sont constitués essentiellement de carbonates de fer, d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer et de manganèse. La nature des différentes phases de ces constituants sera déterminée ultérieurement par diffraction des rayons X.

En ce qui concerne les éléments traces (Figure III.4), les résultats mettent en évidence des compositions variables pour les différents minerais prélevés au sein du Mont Rancié (1,7ppm<Ce<175ppm ; 0,8ppm<Nd<71ppm ; 2,7ppm<Ba<2325ppm ; 2,9ppm<Sr<185ppm). Néanmoins, la Figure III.4 permet de rendre compte que, pour l'ensemble des minerais, la courbe des concentrations présente des tracés similaires. Le minerai provenant des filons près de Lercoul (symboles orangés) semble être identique à celui du versant ouest du Rancié. On remarquera des teneurs assez élevées en Sr (~74 ppm en moyenne) et Ba (~400 ppm en moyenne) qui marqueraient le contexte carbonaté de la sidérite primaire. Les teneurs en zinc peuvent également être abondantes (258<ppm<813).



**Figure III.4 – Compositions en éléments traces des minerais géologiques prélevés sur le Mont Rancié ; symboles bleutés : flanc ouest du Rancié ; symboles orangés : flanc est-sud-est du Rancié (Lercoul) (ICP-MS, INAA)**



### I.1.3. Nature des phases

Les phases identifiées dans ces minerais ont été déterminées par diffraction des rayons X et sont présentées dans le Tableau III.1. On constate que les minerais sont majoritairement composés d'un mélange de goethite ( $\alpha$ -FeOOH) et d'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Seuls les minerais R<sub>11</sub> et 2189 sont analysés comme étant de la goethite « pure ». Pour les minerais à forte teneur en Ca, une quantité importante de calcite (CaCO<sub>3</sub>) a été identifiée. D'après les compositions en éléments majeurs, certains minerais contiennent des teneurs non négligeables en Si ( $1 < \%_{\text{mass}} < 12$ ) et en Mg ( $> 1\%_{\text{mass}}$ ). Or, aucun pic caractéristique de composés constitués majoritairement de ces éléments n'a été observé sur les diagrammes de diffraction, à l'exception des minerais R<sub>12</sub> et R<sub>7</sub> pour lesquels une phase de quartz a été identifiée. Les phases associées peuvent être amorphes et se retrouver ainsi dans le bruit de fond du diagramme de diffraction. La même remarque peut être apportée pour le manganèse. On peut également penser que ces éléments, notamment le manganèse, sont en substitution dans les phases diffractées telles que (Mn, Fe)OOH,  $\alpha$ -(Mn, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, etc.

**Tableau III.1 – Phases identifiées dans les minerais géologiques du Mont Rancié (DRX)**

Nom échantillon	Phases identifiées par XRD	Intensité
GPS52	calcite	+++
	goethite	++
	hématite	+++
GPS53	hématite	+++
GPS51A	calcite	+++
	goethite	++
	hématite	+++
GPS51B	hématite	++++
GPS46A	hématite	+++
	calcite	+++
	goethite	++
R1	Hématite	+++
	Goethite	++
R2	Hématite	+++
	Goethite	++
	Calcite	+++
R3	Hématite	+++
	Goethite	++
	Calcite	++++
R5	Hématite	+++
	Goethite	++
	Calcite	+++
R7	Hématite	++++
	Goethite	++++
	Quartz	

R8	Hématite	+++
	Goethite	++
	Calcite	++++
R9	Hématite	++++
	Goethite	++++
R10	Hématite	+++
	Goethite	++
	Calcite	+++
R11	Goethite	++++
R12	Hématite	++
	Goethite	+++
	Calcite	+++
	Quartz	
GPS45a	Hématite	+++
	Goethite	++
	Calcite	+++
2189goeth	Goethite	++
Lerc2070	Hématite	++
	Goethite	+

## I.2. LES SITES DE REDUCTION DIRECTE

Quatre sites archéologiques, qui ont pu fournir des éléments reflétant les différentes étapes de la chaîne opératoire (minerais, scories et produits) ont été échantillonnés en Ariège. Dans le cadre de ce travail, les échantillons permettant de définir la signature chimique d'une zone sidérurgique ne doivent pas nécessairement être datés de la période d'étude (ici XIII<sup>e</sup>-XV<sup>e</sup> siècles). Ils permettent, en première approche, de caractériser l'héritage chimique des minerais d'une zone géologique.

Les sites choisis sont Lercoul donnant sur la vallée de Siguer, Riverenert au sein du massif de l'Arize, Savignac-les-Ormeaux dans le sud de l'Ariège et, enfin, Castel-Minier dans le Couserans.

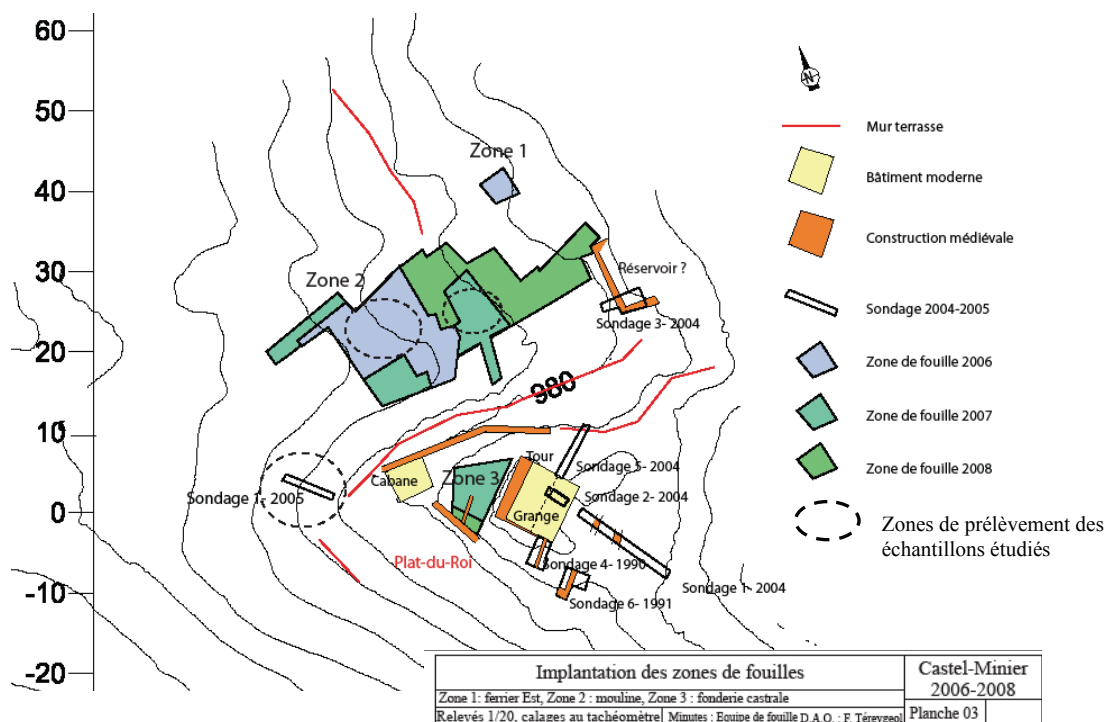
### I.2.1. Le site de Castel-Minier

Le site de Castel-Minier, commune d'Aulus-les-Bains, est situé en Couserans immédiatement à l'ouest du Vicdessos. Il s'agit avant tout d'un site de production d'argent mais est également un site associant un ensemble castral et un atelier hydraulique de production de fer (Téreygeol, 2008). Le site n'est pas une découverte récente et les travaux entrepris<sup>90</sup> ont apporté un éclairage sur l'activité minière et métallurgique du lieu. Deux ferriers ont été localisés, l'un

<sup>90</sup> Voir les rapports d'activités archéologiques sur le Castel-Minier 90-91 (dir. C.Dubois) et rapports d'activités archéologiques sur le Castel-Minier de 2003 à 2008 (dir. F.Téreygeol).

associé à l'ensemble castral, l'autre déconnecté de celui-ci. Le ferrier adossé à l'ensemble castral n'a fait l'objet que d'un seul sondage archéologique (Téreygeol, 2005). Comme nous le verrons dans le Chapitre V, nous nous sommes intéressés à l'origine d'objets qui en sont issus. Les opérations conduites entre 2006 et 2009 ont été réalisées sur l'atelier sidérurgique situé en contrebas de l'espace castral (partie nord du site). Ce second ensemble constitue la principale zone de fouilles qui couvre 350m<sup>2</sup> (voir zones de fouilles 2006, 2007, 2008 dans la Figure III.5). Celles-ci ont mis au jour un atelier complet d'une mouline. Une phase d'activité entre le XIII<sup>e</sup> et le XVI<sup>e</sup> siècle peut être couverte au cours de laquelle l'atelier sidérurgique a connu des évolutions. Le lecteur pourra se reporter au rapport final de fouilles triennales (2006-2008) pour le bilan des travaux menés sur cet atelier hydraulique de production de fer (Téreygeol, 2008).

Différents types d'échantillons ont été collectés dans les zones de fouilles de l'atelier sidérurgique situé en contrebas de l'espace castral : des minerais, des scories mais aussi des produits métalliques. Les zones dans lesquelles les prélèvements ont été effectués sont localisées sur la carte d'implantation des zones de fouilles (Figure III.5) :



**Figure III.5 – Carte d'implantation des zones de fouilles. Cercles pointillés : localisation des zones de prélèvements des échantillons étudiés (Téreygeol, 2008)**



#### I.2.1.1. Caractérisation des minerais archéologiques

Plusieurs fragments de minerais ont été mis au jour sur le site. Une structure de grillage<sup>91</sup>, inscrite dans le ferrier, a aussi mise en évidence l'existence d'une unité stratigraphique (US 2033) composée principalement de minerai grillé. Le sédiment composant cette couche ainsi qu'un fragment de minerai ont donc également été collectés (CM2033/M1 et CM2033/M2). L'observation macroscopique de certains prélèvements révèle des aspects colorés différents (orangé à rouge). Ces aspects de couleur et une réponse positive à l'aimant semblent indiquer que les minerais ont été grillés. La diffraction des rayons X permettra de le confirmer, comme nous le verrons ultérieurement.

Les compositions en éléments majeurs sont présentées dans la Figure III.6 (Haut). Tous les minerais ont une teneur en Fe supérieure à 56%<sub>mass</sub> à l'exception du minerai CM2008/M1. On remarque une teneur importante en Ca (~19%<sub>mass</sub>) pour cet échantillon alors que les autres minerais en sont dépourvus (<1%<sub>mass</sub>). Une teneur importante en Mn (1,4<%<sub>mass</sub><10) est constatée pour l'ensemble des minerais, élément caractéristique des minerais ariégeois. Les éléments chimiques Al et Si sont également présents en quantité notable (0,2<%<sub>mass</sub>Al<2 et 2<%<sub>mass</sub>Si<9). Des teneurs en Al, Na, Mg, P, K, S sont, quant à elles, mesurées en faible quantité (<1%<sub>mass</sub>).

Pour l'ensemble des minerais, les éléments traces les plus abondants sont Ti, Sr, Ba et Zn. Leurs teneurs moyennes sont supérieures à 50ppm (83ppm, 435ppm, 51ppm, 698ppm respectivement). Nous pouvons constater certaines variabilités de composition pour ces échantillons (entre autres : 1,5ppm<Ce<63ppm ; 25ppm<Ti<230ppm ; 12ppm<Sr<107ppm ; 13ppm<Ba<1195ppm).

---

<sup>91</sup> Dans le cas du site de Castel-Minier, il s'agit plus probablement de calcination.

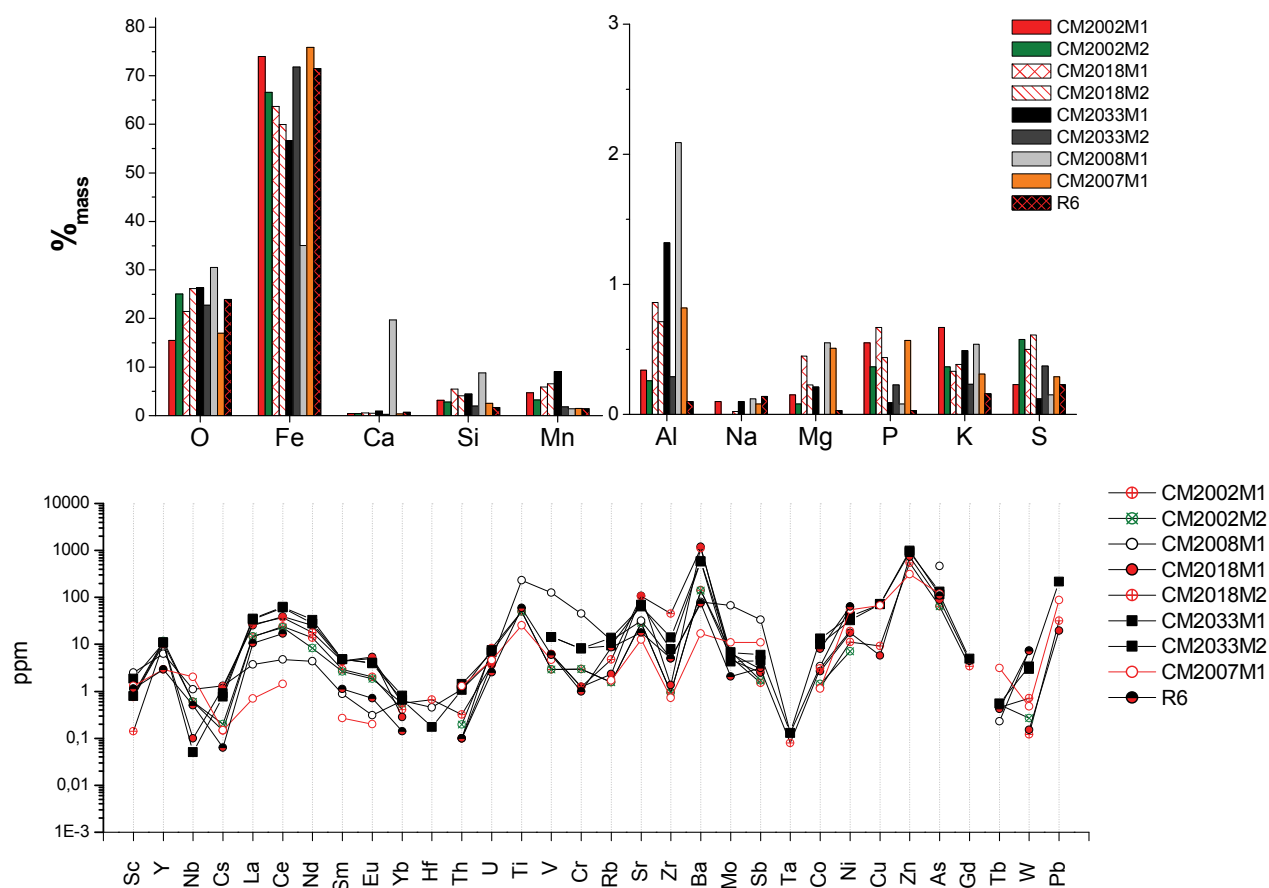


Figure III.6 – Compositions en éléments majeurs et traces des minerais archéologiques mis au jour sur le site de Castel-Minier (EDS, ICP-MS, INAA)

Les phases qui composent les prélèvements de minerais ont été déterminées par DRX (Tableau III.2). Certains minerais sont composés principalement de goéthite et d'hématite (CM06-2002/M1, CM06-2002/M2 et R<sub>6</sub>), d'autres sont constitués d'un mélange magnétite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), maghémite (γFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et hématite. Pour ces derniers, les phases hydratées et carbonatées de la gangue sont totalement inexistantes ce qui semble confirmer la nature « grillée » des minerais. Les minerais géologiques étant tous pauvres en soufre (0,6%<sub>mass</sub>)<sup>92</sup>, l'opération de grillage aurait eu, dans ce cas, uniquement l'avantage de permettre la dissociation des carbonates associés à la gangue et l'évacuation de l'eau de constitution des phases hydratées, comme la goéthite.

<sup>92</sup> Le chauffage préliminaire du minerai n'a donc pas pour but d'éliminer cet élément gênant avant la réduction. Dans ce cas, le grillage des minerais peut avoir deux intérêts : il permet de rendre les minerais beaucoup plus friables et donc de faciliter le concassage. Il entraîne la dissociation des carbonates de la sidérite permettant d'enrichir en fer le minerai avant son introduction dans le bas fourneau.

**Tableau III.2 – Phases identifiées dans les minerais archéologiques mis au jour sur le site de Castel-Minier (DRX)**

Nom échantillon	Remarque	Phases identifiées par XRD	Intensité
CM06-2002/M1	Minerai non grillé	Hématite	++
		Goethite	+
CM06-2002/M2	Minerai non grillé	Hématite	++
		Goethite	++
CM06-2007/M1	Minerai grillé	Hématite	++
		Maghémite	++++
		Magnétite	++++
CM06-2018/M1	Minerai grillé	Hématite	++
		Maghémite	+
		Magnétite	++
CM06-2033/M1	Minerai grillé	Hématite	+++
		Maghémite	+++
		Magnétite	+++
CM06-2033/M2	Minerai grillé	Hématite	+++
		Maghémite	+++
		Magnétite	+++
R6		Hématite	+++
		Goethite	+++

Ainsi, les résultats révèlent que la majorité des minerais archéologiques sont de nature « grillée » ce qui laisse supposer que cette opération était largement employée sur le site pour la préparation des minerais. Néanmoins, il est intéressant de constater également la présence de morceaux de minerais non grillés (CM06-2002-M1 et CM06-2002-M2). Ces morceaux ne semblent pas représenter des rebuts laissés par les anciens car ils sont riches en fer ( $>65\%_{\text{mass}}$ ) et contiennent peu de calcium ( $<2\%_{\text{mass}}$ ). Peut-être ces fragments correspondent-ils à des morceaux tombés du foyer. On peut alors se demander si du minerai non grillé était directement introduit dans le bas fourneau sur le site de Castel-Minier.

#### I.2.1.2. Caractérisation des scories

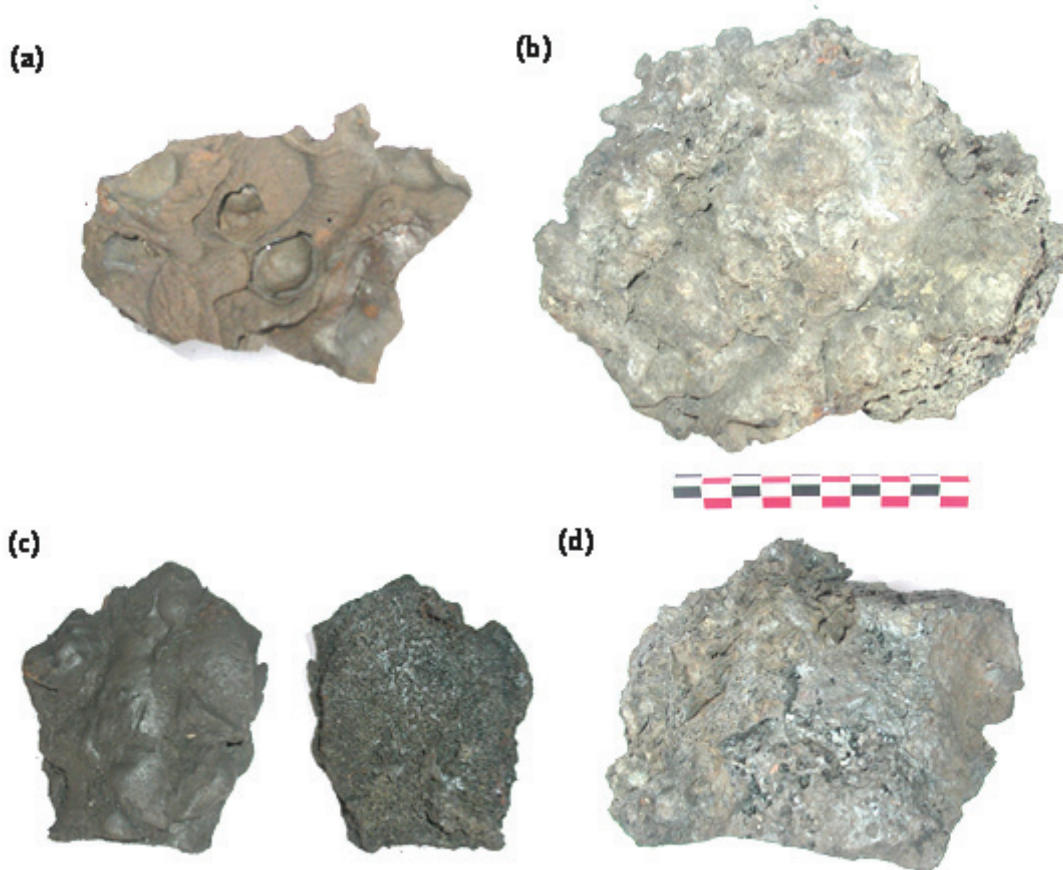
Nous avons bénéficié d'une stratégie d'échantillonnage<sup>93</sup> mise en place sur le site afin de pouvoir collecter le matériel utile à l'étude. Les différents types de scories ont été classés suivant leur morphologie. Nous reprenons ici la classification proposée par F.Téreygeol (Téreygeol, 2008).

- les scories indéterminées.
- les scories coulées (type le plus abondant sur le site) : déchets formés par accumulations de coulures successives typiques d'une scorie fluide et qui témoignent de l'opération de réduction.

<sup>93</sup> Stratégie inspirée par celle mise en œuvre lors des fouilles de Develier-Courtételle. C'est alors plus de 4 tonnes de sédiments qui ont été pesés, lavés, triés et échantillonnés. Cf. Téreygeol (2008) p.63-64.

- les scories ferrugineuses : à rapprocher des fonds de fours (structure en feuillard) ou des fonds de foyer de forge (structure massive).
- les scories charbonneuses.
- les scories légères : pauvres en fer métal et vacuolaires.

Les scories analysées dans ce travail ont été majoritairement mises au jour dans le ferrier de la mouline (Figure III.7). Afin de vérifier la variabilité de composition des scories produites sur le site, nous avons effectué des prélèvements dans plusieurs unités stratigraphiques (US1004, 2002, 2004, 2008, 2014, 2018, 2020, 2026, 2088, 2099) correspondant à des niveaux d'occupation différents. Ainsi, la phase d'occupation considérée ici s'étend du XIII<sup>e</sup> au XVI<sup>e</sup> siècle. Deux fonds de four issus du ferrier associé à l'ensemble castral ont également été analysés. C'est un total de dix huit scories qui ont été intégrées au corpus ariégeois.



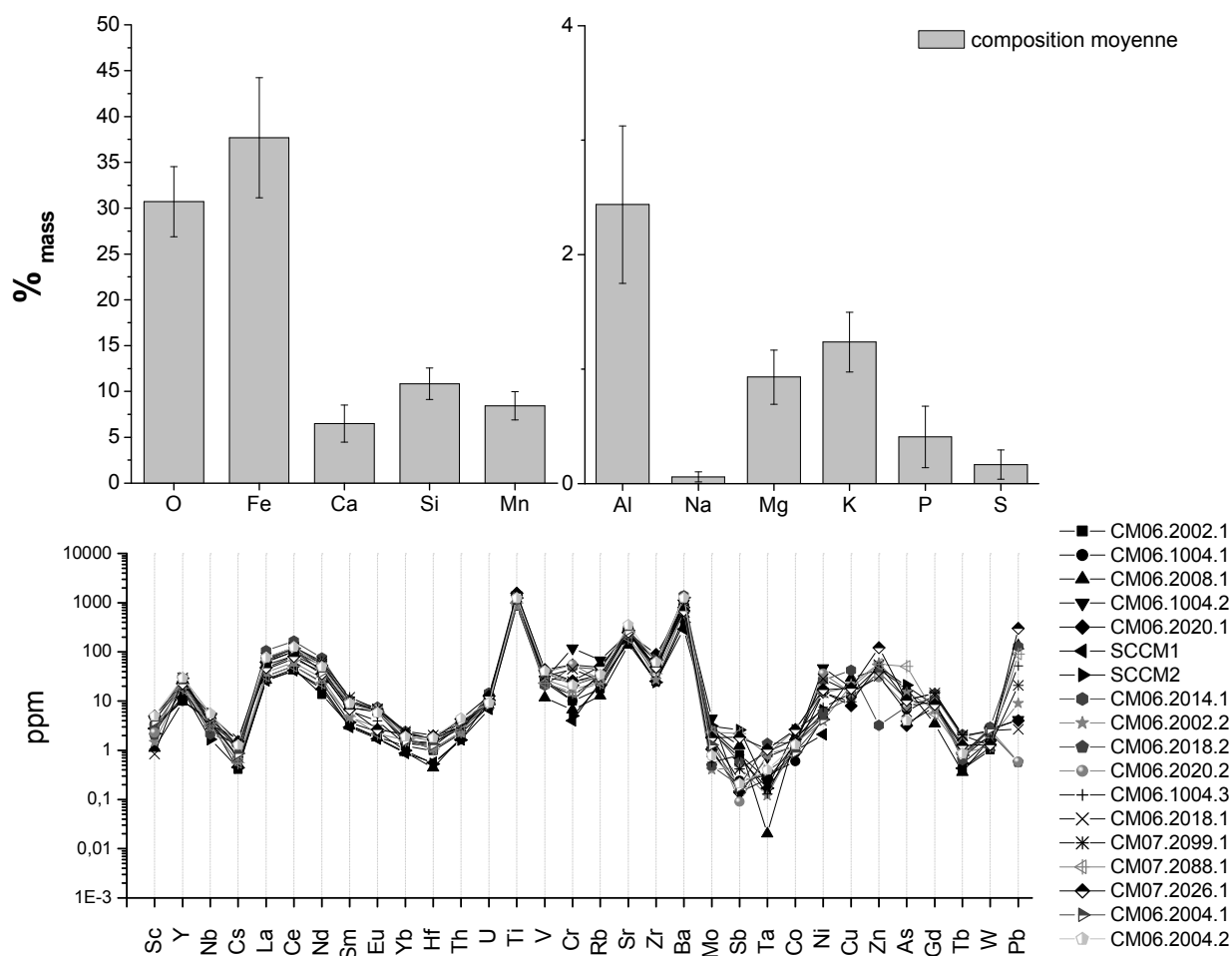
**Figure III.7 – Différents types de scories mises au jour sur le site de Castel-Minier. (a) : scorie coulée à surface cordée ; (b) : scorie peu dense ; (c) : scorie coulée très poreuse au centre entraînant une cassure ; (d) : fragment d'un culot**

Une étude des phases qui composent certaines de ces scories est présentée dans l'Annexe O. Les scories sont principalement composées d'un oxyde de fer de type wüstite partiellement substituée en manganèse ( $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_y)\text{O}$ ), de l'olivine ( $(\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn})_2\text{SiO}_4$ ) comportant une teneur élevée en manganèse et une phase entre les cristaux d'olivine plus riche en silicium et en aluminium avec une teneur notable en manganèse. La composition moyenne de ces scories est représentée dans la Figure III.8. Elles sont riches en Fe ( $\sim 38\%_{\text{mass}}$ ), Si ( $\sim 11\%_{\text{mass}}$ ) et Mn ( $\sim 9\%_{\text{mass}}$ ) et contiennent également des quantités notables en Ca ( $\sim 7\%_{\text{mass}}$ ), Al ( $\sim 2,5\%_{\text{mass}}$ ) et K ( $\sim 1,5\%_{\text{mass}}$ ) mais sont, en revanche, pauvres en S, Na et P ( $< 0,5\%_{\text{mass}}$ ).

Les résultats de composition en éléments traces mettent en avant une très grande homogénéité de composition. Pour la majorité des éléments, les similarités de composition sont manifestes entre les scories des différentes phases d'occupation. Certains éléments ont néanmoins des teneurs plus dispersées comme le Cr ( $4 < \text{ppm} < 119$ ), Zn ( $3 < \text{ppm} < 121$ ) et As ( $3 < \text{ppm} < 50$ ). Ces variabilités sont cohérentes car des éléments tels que Zn et As sont volatils. Leurs concentrations sont donc très dépendantes des conditions thermodynamiques qui règnent dans le bas fourneau<sup>94</sup>. On trouve des teneurs élevées en Ti ( $\sim 1186 \text{ ppm}$ ), Ce ( $\sim 90 \text{ ppm}$ ), Sr ( $\sim 234 \text{ ppm}$ ) et Ba ( $\sim 815 \text{ ppm}$ ). Notons toutefois que les teneurs importantes en Ti, Sr et Ba peuvent être apportées par les cendres de charbon de bois et les parois du fourneau.

---

<sup>94</sup> Ces conditions étant localement différentes dans un bas fourneau, elles le seront d'autant plus d'une réduction à l'autre.



**Figure III.8 – Compositions en éléments majeurs et traces des scories du site de Castel-Minier.**  
 Pour les éléments majeurs, les barres associées aux bâtons des histogrammes indiquent l'écart type ( $\sigma$ ) à la teneur moyenne (EDS, ICP-MS, INAA)

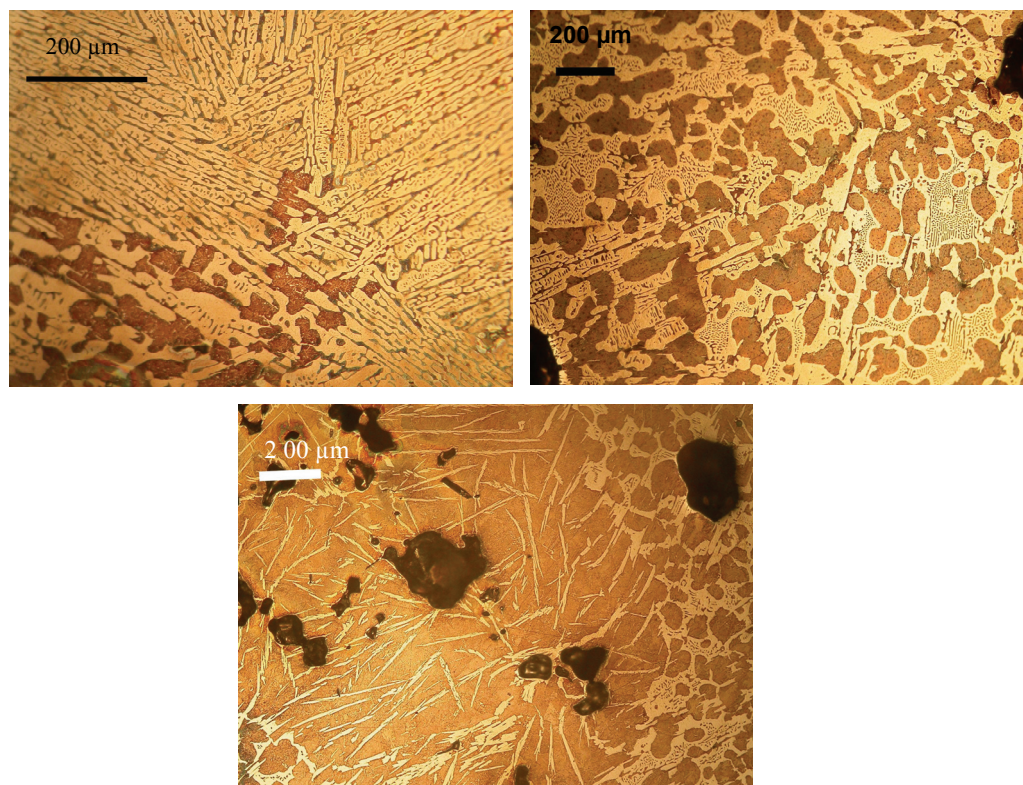
### I.2.1.3. Le mobilier métallique

Nous avons également caractérisé la signature chimique de Castel-Minier à l'aide des produits ferreux mis au jour sur le site (à partir de l'analyse des inclusions). De nombreux éléments métalliques, à mettre en relation avec la production de la mouline, ont été livrés à la fouille dans les unités stratigraphiques situées sur l'atelier mais aussi dans le ferrier. On trouve des déchets métalliques (gromps, fragments de loupe, etc.) mais aussi des produits semi-finis à différents stades d'élaboration.

#### ▪ Les gromps et fragments de loupe

Des gromps et des fragments de loupe ont été retrouvés en quantité importante sur le site. Ils correspondent vraisemblablement à des morceaux de métal détachés de la loupe lors de son martelage. L'analyse métallographique réalisée sur certains fragments retrouvés en position de

rejet dans le ferrier révèle qu'il s'agit pour une grande majorité de fonte ( $C > 2\%$ ) blanche<sup>95</sup> (Figure III.9). Rappelons que ce type de production est classiquement attribué au haut fourneau (filère indirecte). Néanmoins, nous avons vu que la fonte peut être également produite de façon fortuite dans les bas fourneaux<sup>96</sup>, comme c'est justement le cas pour le site de Castel-Minier.



**Figure III.9 – Métallographies de fragments de loupe et de gromps (CMo6-2002-3 et CMo6-2003-2). (Haut) : Matrice de lédéburite (mélange hétérogène d'austénite et cémentite primaire) et fonte blanche à majorité eutectique. (Bas) : Partie moins carburée (acier hypereutectoïde) dans une matrice de lédéburite**

Quatre fragments de loupe contenant de la scorie ont été analysés dans le but de caractériser la signature de l'espace ariégeois.

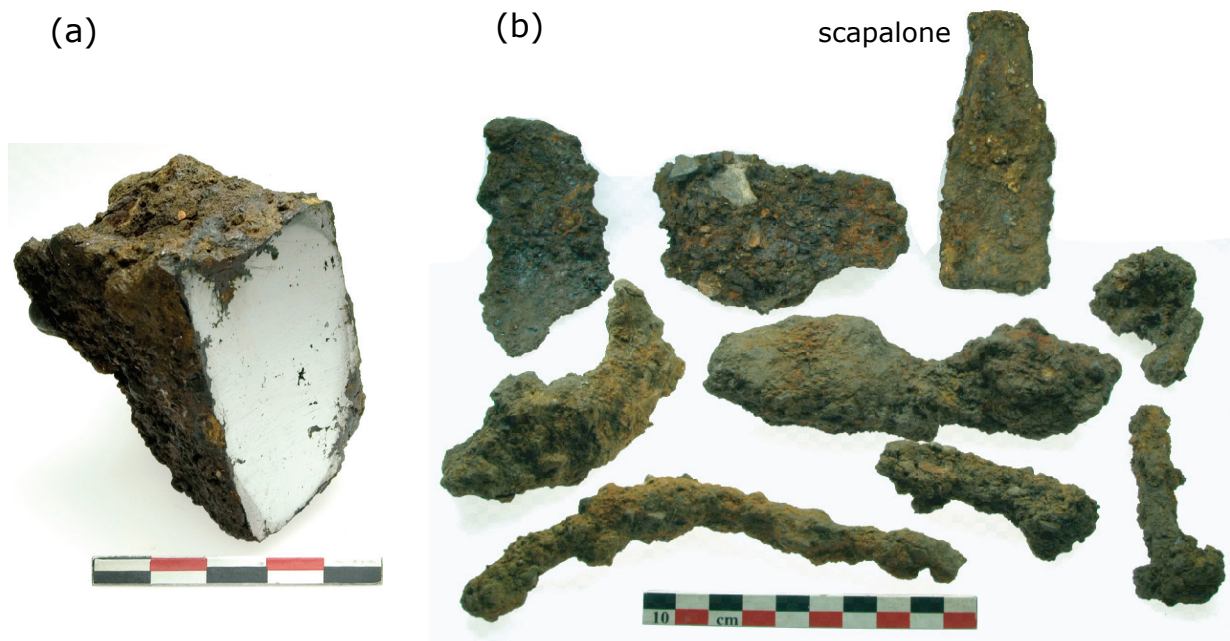
<sup>95</sup> Les fontes blanches sont des fontes qui ne comportent pas de graphite. La majeure partie du carbone est présente sous forme de carbure de fer ou cémentite ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) à 6,7% de carbone. Leur structure est donc constituée de cémentite et de perlite (eutectoïde formé d'un agrégat de ferrite et de cémentite), et leur composition peut être hypoeutectique, eutectique ou hypereutectique. Cf. Condet & Reynaud (2009), *Atlas métallographique des fontes*. Editions Techniques des Industries de la Fonderie.

<sup>96</sup> Par exemple, des coulures de fonte ont été découvertes en Suisse et en Allemagne sur des sites à bas fourneaux (Pelet, 1993 ; Yalcin & Hauptmann, 1995).



### ▪ Les demi-produits et les ébauches

Ce type de produits correspondant aux éléments ferreux ayant subi un dégrossissage relativement poussé, destinés en partie à être transformés en objets finis, a été livré à la fouille. Dans cette catégorie sont classés des fragments d'objets à des stades d'élaboration plus ou moins avancés : des fils, des tôles et des fragments plus massifs (lingots) (Figure III.10). Deux ébauches d'outils agricoles ont également été mises au jour. D'après l'archéologie, il s'agirait d'ébauches de houe, encore appelées *scapalones*<sup>97</sup>. Nous avons intégré trois de ces produits semi-finis, rattachés à la production de la mouline, dans le corpus ariégeois.

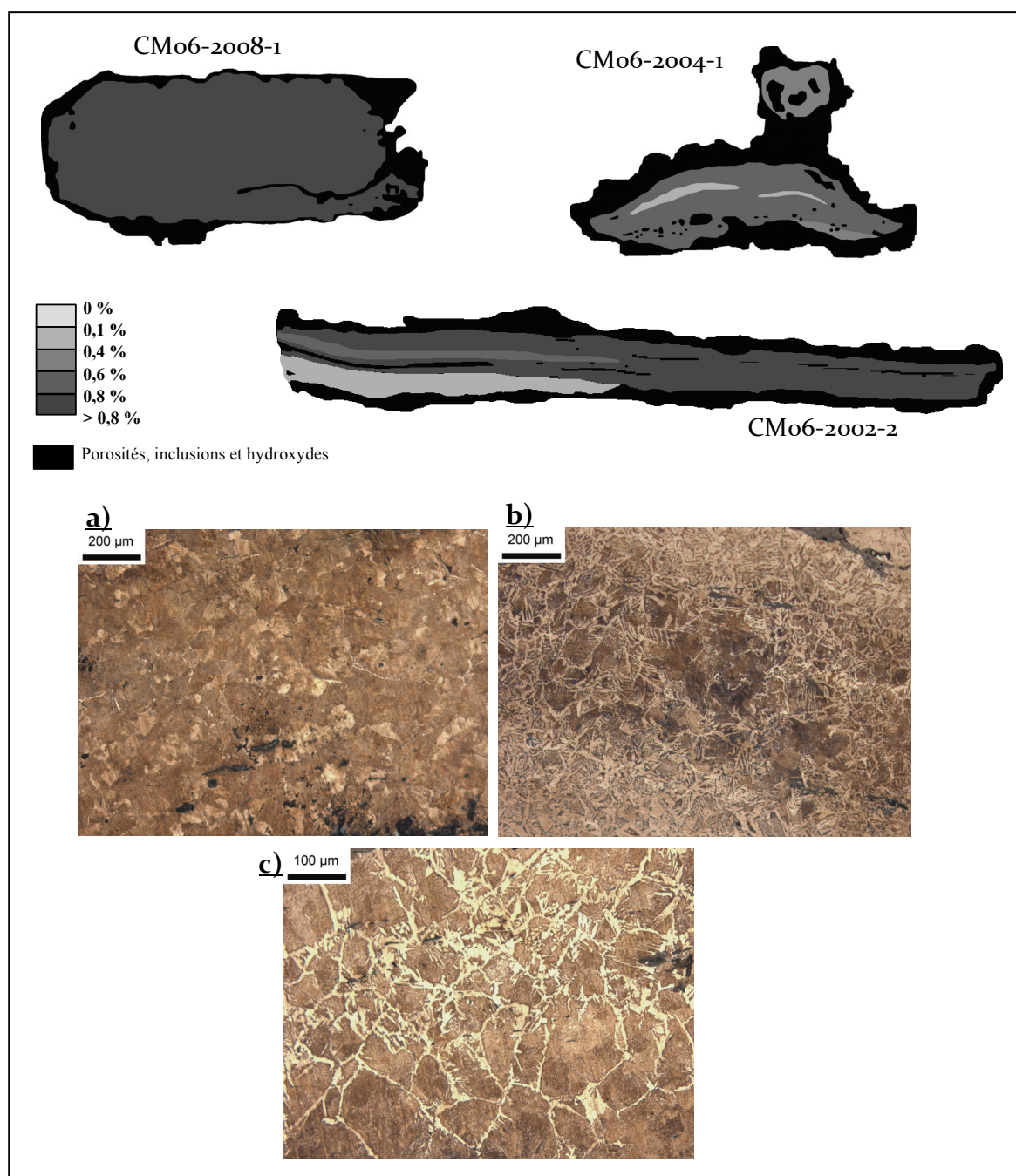


**Figure III.10 – Produits semi-finis mis au jour à Castel-Minier. (a) : Lingot ; (b) : Fragments et objets en cours d'élaboration, ébauche, tôles, etc. (clichés F.Téreygeol)**

L'étude métallographique de ces demi-produits fait apparaître un alliage très aciéré. Aucun alliage ferritique pour ces demi-produits n'a été mis en évidence. Le détail de leur analyse métallographique est consigné dans les Annexes P.

<sup>97</sup> Cf. Téreygeol (2008), p. 72.





**Figure III.11** – Structure métallographique des sections réalisées sur deux produits semi-finis et une ébauche d'outil prélevés sur le site de Castel-Minier. (a) : Acier eutectoïde à 0,8% de carbone (CMo6-2002-2) ; (b) : structure hétérogène avec matrice très aciérée (0,7% de carbone) et zones moins aciérées (0,3% de carbone) (CMo6-2002-2) ; (c) : zone homogène d'un acier à 0,7% de carbone (CMo6-2004-1)

### ▪ Les objets finis

La fouille a également livré des objets finis, surtout des clous, qui ne peuvent être rattachés avec certitude à la chaîne de production. Par ailleurs, une pointerolle a été mise au jour lors des travaux de la galerie des Anciens des mines d'argent du site. La provenance de cet outil de

mineur ainsi que celle d'un objet fini retrouvé dans le ferrier sera étudiée ultérieurement dans ce travail.

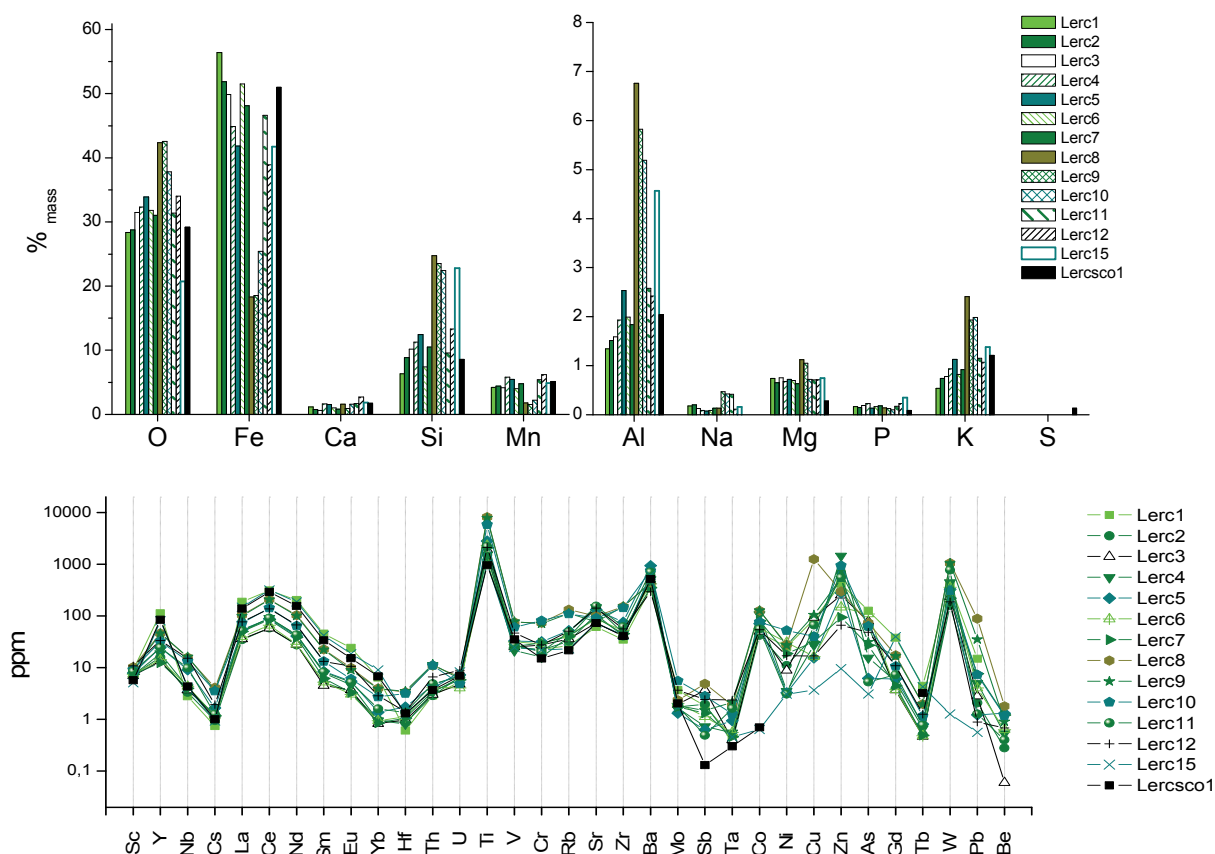
### *1.2.2. Le site de Lercoul*

Le site de Lercoul se situe sur le flanc est-sud-est du Mont Rancié et donne sur la vallée de Siguer. Le ferrier du site, constitué de 60 tonnes de scories, a été daté entre 220 et 435 de notre ère. Dans le cadre de recherches précédentes, plusieurs scories (des fonds de four et des scories coulées) ont été collectées et fournies pour analyse au C.R.P.G (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques) sous la direction de A. Ploquin. Nous avons donc bénéficié de la préparation préalable de ces échantillons mis sous forme de poudre. Les analyses de composition en éléments traces ont, en revanche, été réalisées dans ce travail. Deux scories collectées sur le site par nos soins ont également été analysées.

Comme il a été vu dans le § I.1.1, le minerai du site antique de Lercoul provient soit des petites minières de Lercoul, soit de la partie supérieure de la mine de Rancié. Les résultats obtenus sur ces minerais ont été présentés au début de ce chapitre.

Au total, quatorze échantillons de scories ont été inclus dans le corpus ariégeois. Les résultats de leur composition en éléments majeurs (Figure III.12) montrent que les scories sont riches en Fe (jusqu'à 52%<sub>mass</sub>), à l'exception de l'échantillon Lerc8. Elles contiennent également une forte teneur en Si (7,5<%<sub>mass</sub><25), en Al (~3%<sub>mass</sub>) et en Mn (~4%<sub>mass</sub>). Cette teneur particulièrement élevée en manganèse confirme que ces scories sont issues de la réduction d'un minerai manganésifère. Les scories contiennent de faibles teneurs en Ca (~1,5%<sub>mass</sub>) et en K (~1,2%<sub>mass</sub>). Les teneurs en P et en S sont négligeables (<0,5%<sub>mass</sub>).

Les résultats sur les éléments traces montrent une homogénéité de composition pour l'ensemble des échantillons. Les éléments Ti (~2940ppm), Ba (~179ppm), Zn (~400ppm) et W (~328ppm) sont les éléments traces les plus abondants. L'allure générale des profils semble rester proche des profils mis en évidence pour les minerais et scories du site de Castel-Minier. Aucune singularité de composition significative n'est à relever à l'exception des teneurs en Sb et Co pour la scorie Lercsc01, des teneurs en Cu pour Lerc8 et Zn pour Lerc15.



**Figure III.12 – Compositions en éléments majeurs et traces des scories du site de Lercoul (Base PalSid, ICP-MS)**

### 1.2.3. Le site de Riverenert

Le site métallurgique de Riverenert est situé sur le versant nord du massif de l'Arize, dans le Couserans<sup>98</sup>. Il fut un centre sidérurgique qui exploita et traita le minerai de fer depuis l'Antiquité (I<sup>er</sup> siècle AD) jusqu'aux XVI<sup>e</sup>-XVII<sup>e</sup> siècles. Des sondages réalisés par C. Dubois sur le ferrier antique<sup>99</sup> ont permis de recueillir du minerai et des scories coulées (Dubois, 1990).

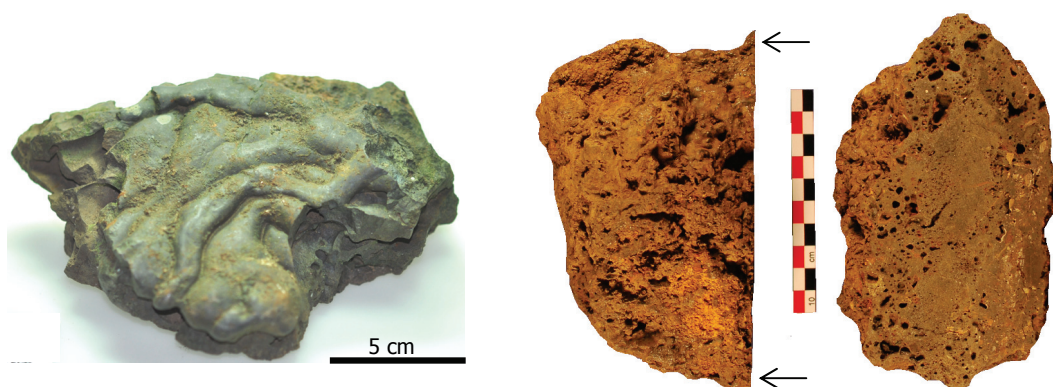
Le site se situe sur un contact entre les schistes siluriens au sud et les calcschistes du Dévonien au nord qui contiennent de la magnétite. On trouve également de l'hématite issue des zones d'oxydation de la sidérite locale (Dubois, 1990). Le minerai livré à la fouille n'a pas été étudié dans ce travail. En revanche, quelques informations nous sont fournies grâce à l'étude minéralogique et géochimique, réalisée par C. Jarrier, sur des morceaux de minerai vraisemblablement grillés (Jarrier, 1993). Les résultats de DRX mettent en évidence un mélange de magnétite et de goethite contenu dans une gangue calcaire ainsi que des traces de

<sup>98</sup> Se reporter à la carte géologique présentée dans la Figure III.2.

<sup>99</sup> Le volume de ce ferrier était d'environ 400-500 tonnes de scories. Cf. Dubois (1990) p.91.

quartz (29% goethite, 24% magnétite, 37% calcite, 10% quartz)<sup>100</sup>. Les analyses chimiques montrent une teneur importante en MnO (2,5%) et en CaO (22,66%).

En revanche, six échantillons de scories coulées et de fond de four ont été analysés dans ce travail<sup>101</sup> (Figure III.13). Leur composition élémentaire permet de caractériser l'héritage chimique des mines de Riverenert. Les résultats sont représentés dans la Figure III.14. Ils montrent que les scories sont siliceuses et pauvres en Ca (<1,4%<sub>mass</sub>) et en K (<3%<sub>mass</sub>). On remarquera des teneurs en Mg notables (~1,3%<sub>mass</sub>). Les teneurs en Mn sont élevées pouvant atteindre 10%<sub>mass</sub>. La composition en éléments traces est relativement homogène. On trouve pour ces échantillons des teneurs élevées en Zr (~82ppm), Ba (~400ppm), V (~90ppm) et quelques teneurs élevées en As (~166ppm).



**Figure III.13 – Scories mises au jour à Riverenert et analysées dans ce travail (clichés de droite : M-P. Coustures)**

<sup>100</sup> Cf. Jarrier (1993). p.24-25.

<sup>101</sup> A ce titre, nous remercions Marguerite Munoz (L.M.T.G. UMR5563, UPS-CNRS) et Marie-Pierre Coustures (Laboratoire TRACES UMR5608, Toulouse) pour nous avoir fourni quelques échantillons.

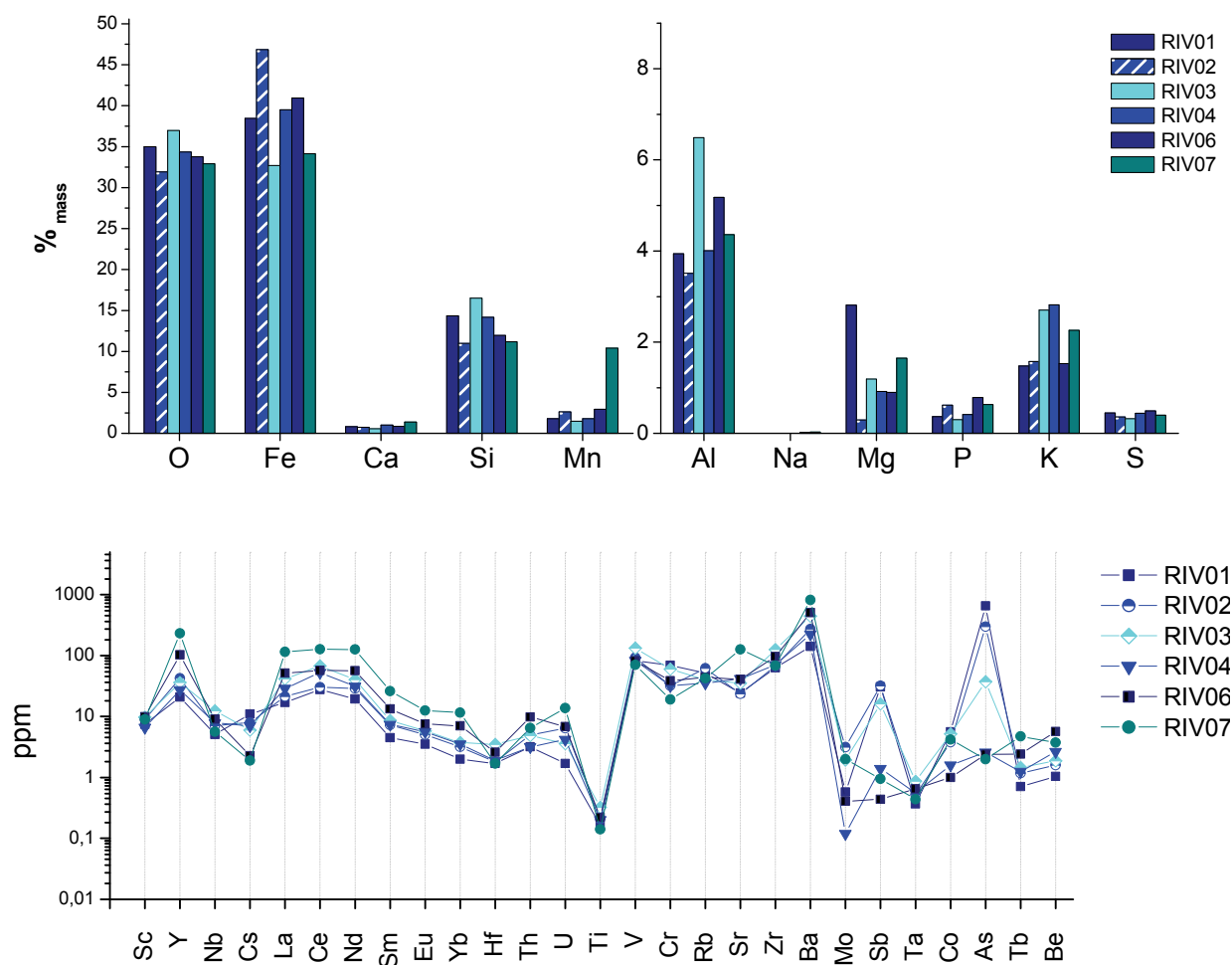


Figure III.14 – Compositions en éléments majeurs et traces des scories du site de Riverenert (EDS, ICP-MS)

#### 1.2.4. Le site de Savignac-les-Ormeaux

La forge de Savignac-les-Ormeaux est un atelier sidérurgique moderne (XVI<sup>e</sup>-XVIII<sup>e</sup> s.) situé à proximité d’Ax-les-Thermes dans l’arrondissement de Foix (dans l’est du département de l’Ariège) (Grimbert, 2006). La présence d’un bas fourneau et d’un marteau hydraulique témoigne d’opérations de réduction du minerai de fer et de forge d’épuration sur le site. Trois scories coulées à surface cordée ont été prélevées dans les zones de rejet d’activité sidérurgique pour être intégrées dans le corpus ariégeois. De nombreux fragments de minerai de fer ont été retrouvés dans les ferriers ainsi que dans les niveaux d’utilisation du site. L’approvisionnement en minerai le plus probable pour la forge de Savignac semble être celui du Mont Rancié<sup>102</sup>. Nous verrons que cette hypothèse sera testée dans le Chapitre V.

<sup>102</sup> D’après l’étude des déchets paléosidérurgiques réalisée par M-P. Coustures. Cf. Grimbert (2006) p.56-91.

Les résultats des analyses en éléments majeurs sur les échantillons de scories témoignent effectivement de l'utilisation d'un minerai riche en Mn ( $\sim 6\%_{\text{mass}}$ ) (Figure III.15). Les scories contiennent des teneurs relativement importantes en Ca ( $\sim 4,3\%_{\text{mass}}$ ), Si ( $\sim 12\%_{\text{mass}}$ ), Al ( $\sim 3,3\%_{\text{mass}}$ ) et K ( $\sim 1,7\%_{\text{mass}}$ ). Les éléments Na, Mg, P et S sont présents en faible quantité ( $< 0,5\%_{\text{mass}}$ ).

Les éléments traces présentent le même type de composition que ceux des scories du site de Castel-Minier et de Lercoul, à savoir des teneurs élevées en La, Ce, Nd, Ti, Sr et Ba ( $> 160\text{ppm}$ ). Le profil de concentrations possède une allure générale sensiblement proche des échantillons de scories précédemment présentés.

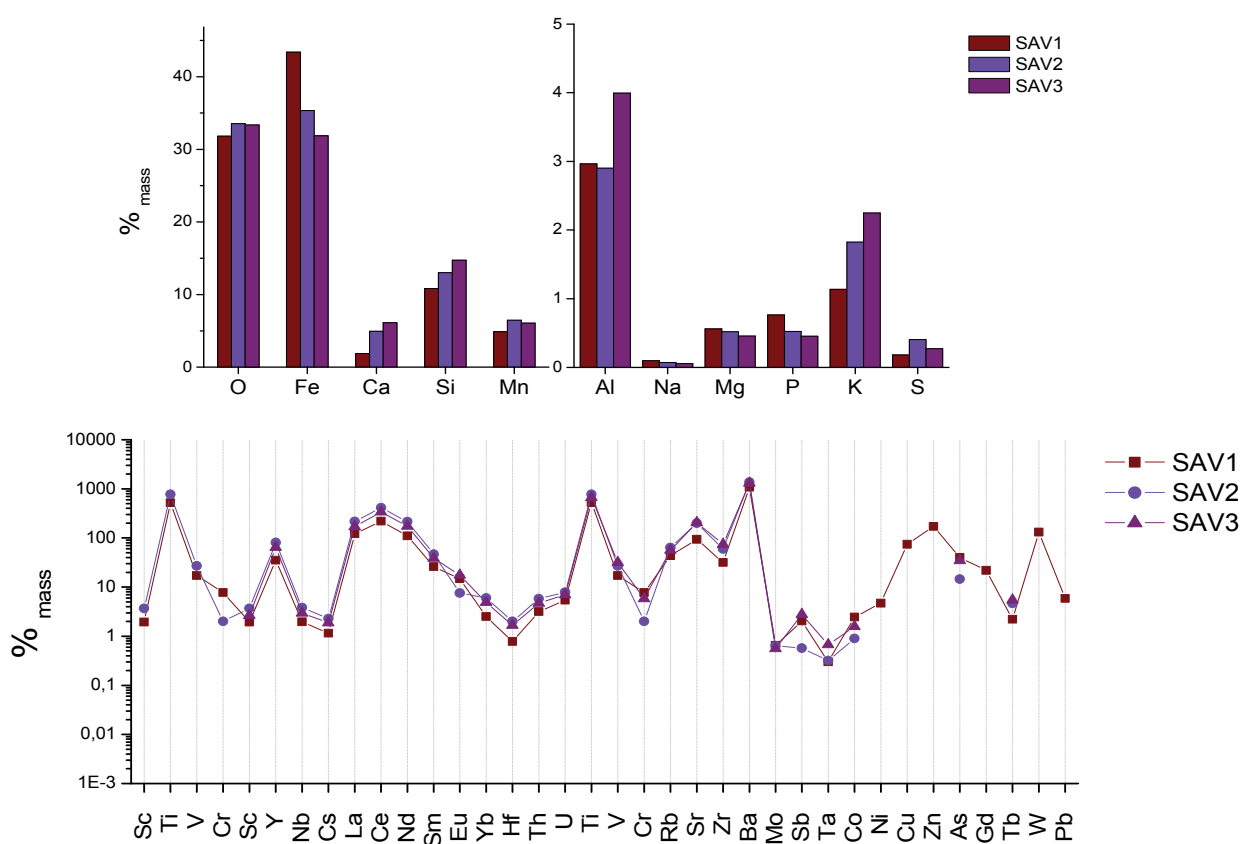


Figure III.15 – Compositions en éléments majeurs et traces des scories du site de Savignac-les-Ormeaux (EDS, ICP-MS)

### I.3. LES CHATEAUX EN ARIEGE

Nous allons présenter succinctement les sites castraux ariégeois qui ont livré une partie du corpus des objets métalliques, d'origine inconnue, étudié dans ce travail. Les objets analysés seront décrits plus avant dans le Chapitre V. Le plan général de fouilles pour les trois *castrums* est disponible dans les Annexes C (C.3, C.4 et C.5).

#### I.3.1. Situation géographique des sites

La fortification de Montréal-de-Sos est située dans le Vicdessos tandis que les châteaux de Mirabat et de Sainte-Catherine sont localisés dans le Couserans (Figure III.16).

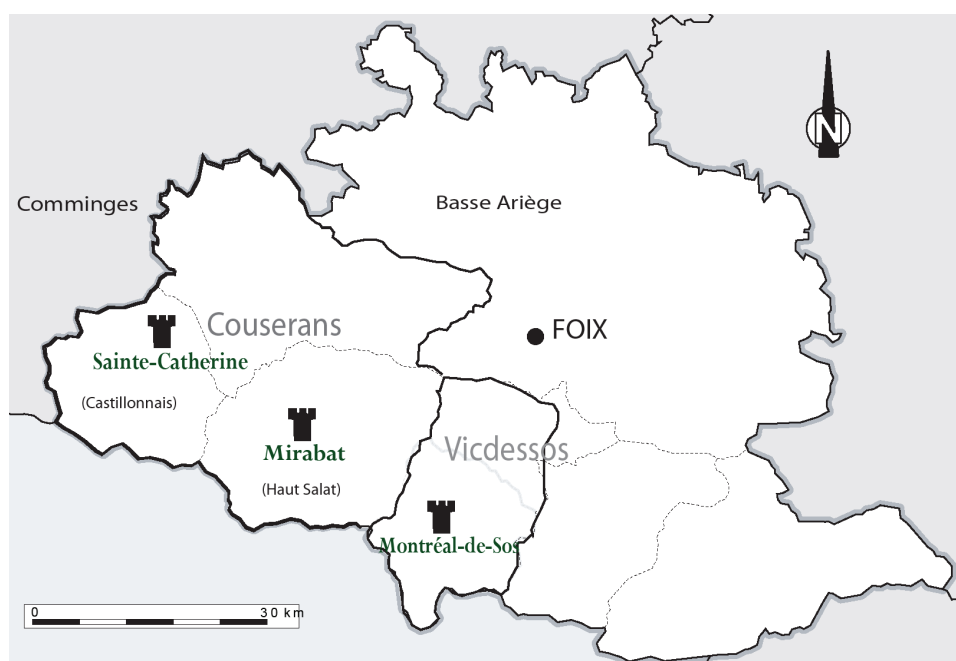


Figure III.16 – Situations des châteaux étudiés en Vicdessos et en Couserans

#### I.3.2. Montréal-de-Sos

Le site de Montréal-de-Sos<sup>103</sup> est une fortification comtale occupée du XII<sup>e</sup> au XV<sup>e</sup> siècle situé en haute vallée du Vicdessos à cinq kilomètres de la mine de Rancié. Ce château médiéval a été bâti par les comtes de Foix à la fin du XII<sup>e</sup> siècle lorsque leur suzeraineté s'affirme sur la vallée. Dans la seconde moitié du XIII<sup>e</sup> siècle, cette fortification est un point fort symbolique et

<sup>103</sup> En cours de fouille depuis 2001, responsable Florence Guillot. Etude du mobilier par Nicolas Portet et Marc Comelongue.



défensif. Elle fait partie des cinq plus importants ouvrages du Comté de Foix<sup>104</sup>. Au début du XIV<sup>e</sup> siècle, le pouvoir du château est réduit, mais l'avènement des forges hydrauliques qui a démultiplié les travaux miniers, lui a redonné son pouvoir. La production et le commerce du fer deviennent des pôles économiques d'intérêt. Montréal-de-Sos domine et surveille alors le marché du fer, notamment vers le Couserans. La présence de scories sur le site semble montrer qu'un atelier aurait pu fonctionner au cours du XIV<sup>e</sup> siècle. Cette forge n'est cependant pas associée à un atelier de réduction (Guillot, 2008). Pour ce site, on peut se demander quelle fut la part du fer achetée à proximité ou ailleurs. De même, il est légitime de se poser la question d'une origine ariégeoise pour certains de ces objets comme le mobilier militaire qui était un marqueur des déplacements de groupes humains.

### *1.3.3. Mirabat*

Si certains sites castraux ont été édifiés à proximité des mines de fer<sup>105</sup>, l'implantation des fortifications est généralement conditionnée par le besoin de s'installer à proximité de voies de communication : c'est le cas du château de Mirabat<sup>106</sup>.

Cet ouvrage fortifié est situé à l'est du Couserans, au sommet d'un piton calcaire, à la rencontre de trois crêtes. Sa position stratégique, qui lui offre une vue circulaire sur l'ensemble de la chaîne frontalière avec l'Espagne, suppose un ouvrage de garnison<sup>107</sup>. Nous ignorons qui était le commanditaire de cet ouvrage. L'étude du matériel retrouvé sur le site ouvre des perspectives sur une occupation pouvant remonter à une période antérieure au milieu du XIII<sup>e</sup> siècle. La dernière phase d'occupation ne semble pas aller au-delà du milieu du XIV<sup>e</sup> siècle.

### *1.3.4. Sainte-Catherine*

Le château de Sainte-Catherine, édifié au XII<sup>e</sup> siècle, se situe plus précisément dans le canton du Castillonais. Cet ouvrage a été modifié et agrandi jusqu'au XIV<sup>e</sup> siècle. Le château<sup>108</sup> se situe au point culminant d'une crête qui lui confère une situation dominante sur les limites de l'ancienne seigneurie. La stratigraphie a révélé trois niveaux d'occupation nettement identifiables, qui semblent se placer entre les deux premiers tiers du XIII<sup>e</sup> et le début du XIV<sup>e</sup> siècle (Rouch, 2005 ; 2006).

Le château de Sainte Catherine se situe plus en profondeur dans la vallée du Couserans par rapport au site de Mirabat, à la limite du comté du Comminges. Le site est donc plus éloigné des axes principaux de communication (Lasnier, 2007).

<sup>104</sup> Les cinq ouvrages sont Foix, Montregrenier, Calamès, Lordat et Montréal.

<sup>105</sup> Montréal-de-Sos, mais aussi Riverenert.

<sup>106</sup> Site fouillé par T.Lasnier, responsable de fouille (Lasnier, 2006).

<sup>107</sup> Voir le bilan de l'opération de sondage à Mirabat par T. Lasnier dans GUILLOT, F., *Naissance, évolutions et fonctions des fortifications médiévales dans les comtés de Foix, Couserans et Comminges*, comptes-rendus d'activités et PCR, rapport 2006.p.55.

<sup>108</sup> La fouille de Sainte-Catherine est issue d'un travail en collaboration avec Philippe Rouch, responsable de l'opération archéologique, et Thibaut Lasnier.



#### I.4. REDUCTION EXPERIMENTALE

Il a été vu dans le Chapitre I que les études sur le comportement des éléments du minerai à la scorie, jusqu'aux inclusions de l'objet, devaient accompagner les problématiques de provenance. Pour ce faire, nous devons disposer de scories et de produits métalliques obtenus dans des conditions connues (minerai et contaminations). Une réduction expérimentale (XP07) a été réalisée en ce but<sup>109</sup>. Il est essentiel de soulever le fait que cette expérimentation est sans aucune application archéologique immédiate mais permet au contraire de fournir à cette étude un outil interprétatif indispensable au comportement des éléments chimiques. Afin de cerner les spécificités de l'approche expérimentale archéométrique, le lecteur pourra se référer à l'article de Dillmann (2009) qui pose les bases d'une réflexion autour de la réalisation d'expérimentations proprement dédiées à des questions archéométriques.

Une description succincte de XP07 est présentée dans ce paragraphe, les résultats de composition étant discutés ultérieurement dans le Chapitre IV.

Cette réduction a été réalisée en ventilation forcée dans un fourneau construit à partir de briques réfractaires, de sable et d'argile de Forges-les-Eaux (Normandie). Un orifice a été laissé à la base du four pour l'évacuation théorique des scories. Il est maintenu fermé tout au long de l'opération de réduction avec un isolant thermique (argile de Forges-les-Eaux). Un revêtement interne et externe en argile a été appliqué sur les parois de four. La tuyère est inclinée de 35° par rapport à l'horizontale.

Le minerai réduit ici provient directement de la mine du Mont Rancié (XP07.min). Il a été grillé<sup>110</sup> avant d'être mis sous forme de poudre<sup>111</sup>. La taille des morceaux de charbon de bois introduits dans le four a été calibrée. Seuls les morceaux de dimensions moyennes (maille de 4 cm) ont été utilisés. Des quantités de 10 kg pour le minerai et 16 kg pour le charbon de bois ont été nécessaires à la réduction. L'expérimentation a fonctionné en système isolé : aucun ajout volontaire n'a donc été apporté durant la réduction.

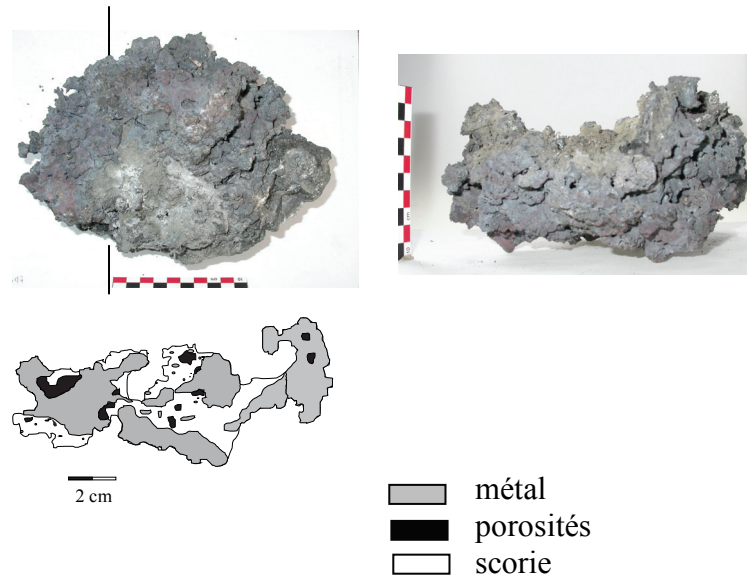
Une masse métallique de 3 kg (Figure III.17) ainsi que des fragments métalliques ont été obtenus. Cette expérience n'a produit que de petites scories et aucune n'a pu être écoulee hors du fourneau pendant la réduction.

---

<sup>109</sup> En réalité, trois réductions expérimentales ont été réalisées. Cependant, une seule a pu fournir le matériel d'étude suffisant.

<sup>110</sup> C'est-à-dire qu'il a subi un chauffage préliminaire dans un feu en aire ouverte avant son introduction dans le fourneau. Le « grillage » a permis de rendre le minerai beaucoup plus friable afin de le concasser plus facilement.

<sup>111</sup> De précédentes réductions ont montré que ce type de concassage permet d'avoir une grande surface de réaction entre les gaz de combustions et le minerai, ce qui facilite la réduction.



**Figure III.17 – Produit de la réduction expérimentale XP07**

Cette expérience a ainsi permis d'obtenir des échantillons de référence pour permettre l'étude de la chaîne opératoire complète du point de vue du comportement des éléments chimiques, échantillons qui feront l'objet d'une étude de composition détaillée dans le Chapitre IV (Tableau III.3).

**Tableau III.3 – Echantillons de référence issus de la réduction expérimentale XP07**

Nom de l'échantillon	Remarque
XP07-min	Minéral géologique du Mont Rancié grillé et mis sous forme de poudre
XP07-sco1	Fragment de scorie coulée
XP07-sco2	Fragment de scorie coulée
XP07-loupe	Loupe de fer issue de la réduction
XP07 paroi1	Fragment de paroi du fourneau
XP07 paroi2	Fragment de paroi du fourneau

## II. LES ALPES ITALIENNES

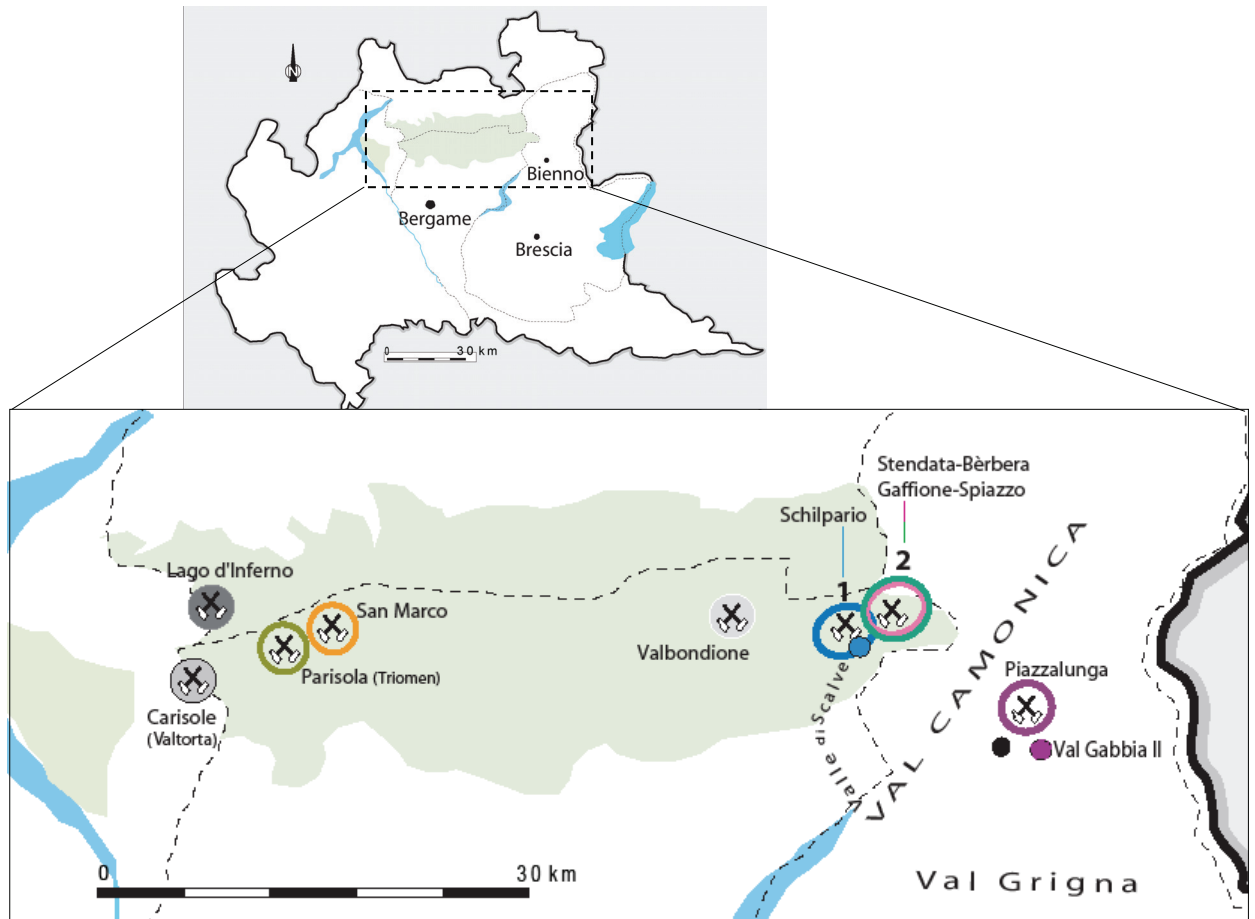
Afin d'établir la signature chimique de la Lombardie, nous avons collecté un nombre représentatif de minerais géologiques extraits dans différentes vallées. Deux sites archéologiques ont également été échantillonnés : le site de Schilpario et de Val Gabbia II.

### II.1. SITUATION GEOGRAPHIQUE DES SITES

L'ensemble des prélèvements des minerais géologiques couvrent la région lombarde d'est en ouest permettant un échantillonnage sur plusieurs vallées :

- le Valtorta (mine de Carisole),
- le Valmora (mines de Parisola et San Marco),
- la vallée di Lupi (Valbondione),
- la vallée du Scalve (site de réduction de Schilpario, mines proches du site, mines de Stendata et de Gaffione),
- le Val Camonica (site de réduction de Val Gabbia II et mines de Piazzalunga).

Les sites archéologiques et les mines de fer, pour lesquels des échantillons ont été collectés dans ce travail, sont localisés sur la carte de la Figure III.18.



**Figure III.18 – Localisation des mines de fer et des sites archéologiques échantillonnés en Lombardie**

## II.2. CARACTERISATION DES MINERAIS GEOLOGIQUES

### II.2.1. Composition des minerais

Nous avons collecté de nombreux minerais géologiques dans plusieurs vallées lombardes<sup>112</sup> qui constituent la majorité de notre corpus<sup>113</sup>. Des fragments de minerais ont également été mis au jour sur le site de Schilpario (SCHz2s1M1 et SCHz1s1M1). Ces derniers sont de couleur rouge sombre indiquant certainement qu'ils ont été grillés. Un minerai grillé (TIZ0021) retrouvé sur le site de Ponte di Val Gabbia intègre également le corpus de minerais. Les

<sup>112</sup> A ce titre, nous remercions M.Tizzoni (Professeur à l'Université de Bergame) pour les visites des mines de fer et des sites archéologiques de la région. Notons également qu'une partie des échantillons analysés ont été fournis par M.Tizzoni.

<sup>113</sup> Les échantillons nommés TIZ, c'est-à-dire ceux provenant du site Ponte Val Gabbia et Piazzalunga, ont été fournis par V.Serneels (Professeur, Département de Géosciences, minéralogie et pétrographie, Université de Fribourg).

compositions en éléments majeurs de l'ensemble de ces échantillons sont représentées dans la Figure III.19. Le code couleur adopté pour les échantillons correspond à celui utilisé sur la carte de localisation présentée *supra*.

Les résultats mettent en évidence des compositions variables. La majorité des minerais ont une teneur en Fe supérieure à 40%<sub>mass</sub> à l'exception d'un minerai de la mine de Gaffione (Gaf.2bis) et des minerais de Piazzalunga et de Ponte Val Gabbia (nommés TIZ, en violet). Un point majeur à relever est que tous les minerais ont une teneur importante en Mn (1<%<sub>mass</sub><6). Cet élément est donc bien l'une des caractéristiques de la signature chimique des minerais issus de la Lombardie. Au contraire, aucun minerai ne contient de P (<0,5%<sub>mass</sub>).

Les minerais prélevés au niveau des mines de Stendata et de Gaffione (rose), et de Lago d'Inferno (noir), semblent contenir de manière générale des teneurs relativement importantes en Mg (>2%<sub>mass</sub> pour la majorité) en comparaison des autres minerais. De faibles quantités en Na, Ca et K (<2%<sub>mass</sub>) sont mesurées dans l'ensemble des échantillons. De plus, on remarque qu'un des minerais de la mine de Triomen (TRIO3.M1) contient une teneur élevée en S (~3,5%<sub>mass</sub>).

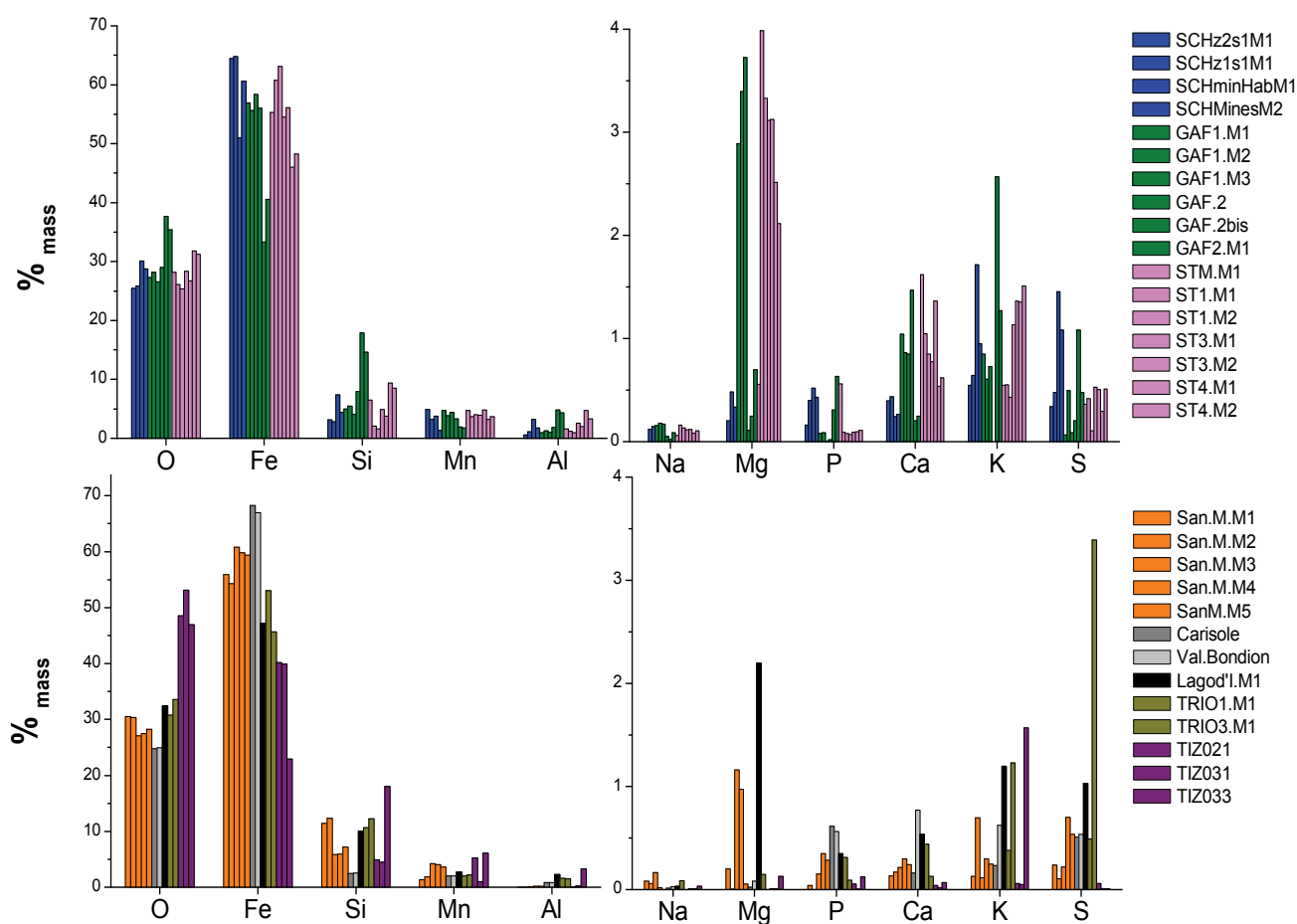
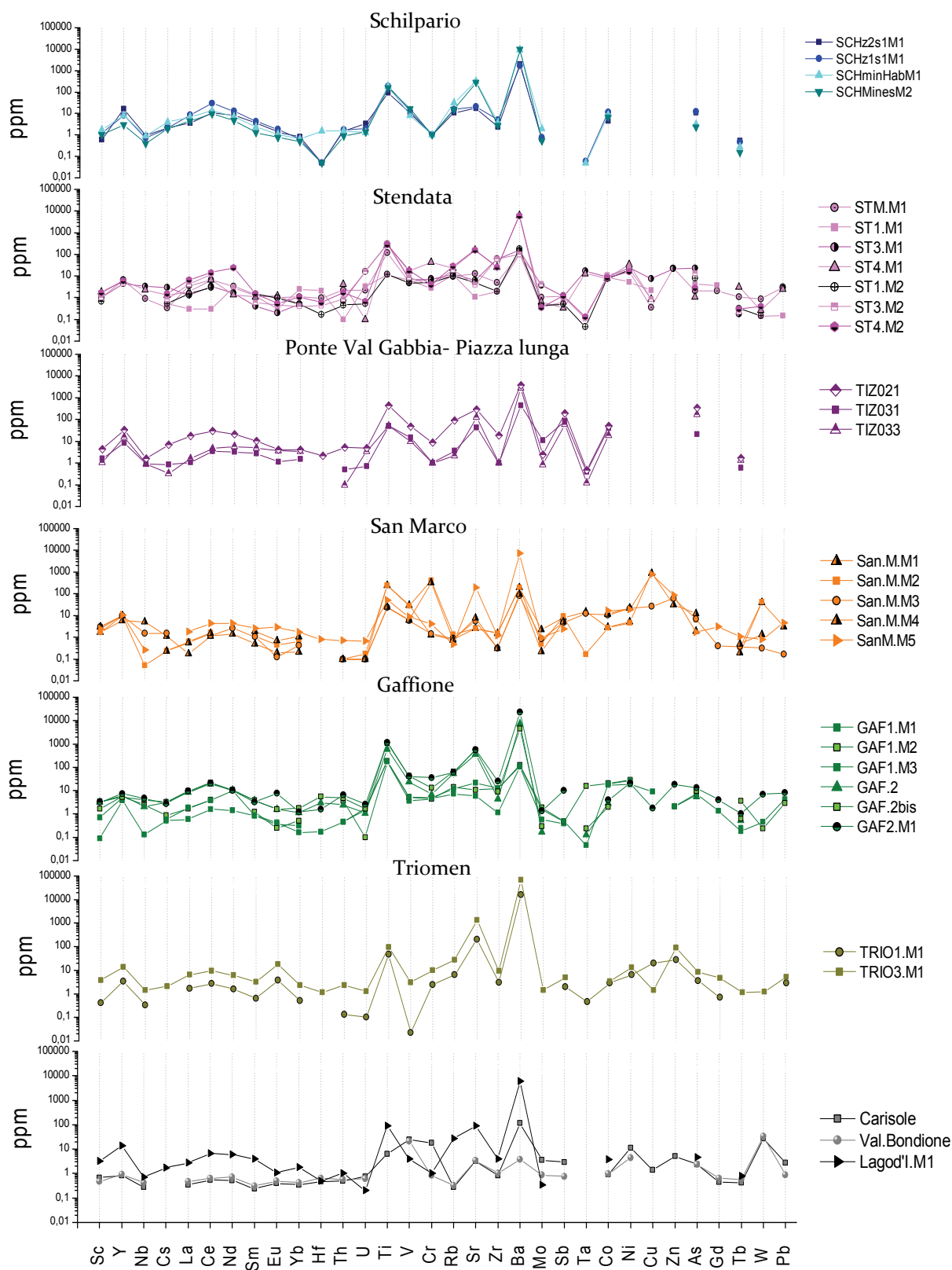


Figure III.19 – Compositions en éléments majeurs des minerais collectés dans les Alpes italiennes. Chaque couleur correspond à une zone géographique donnée de la Lombardie (EDS)

Les résultats de composition en éléments traces sont présentés par zone géographique dans la Figure III.20. On remarque que l'allure générale est identique pour chaque profil de concentrations. Il ne semble donc pas possible de mettre en évidence des différences significatives entre les minerais du point de vue de la composition en teneurs absolues. Les éléments traces les plus abondants sont Ti, Sr et Ba dont les teneurs moyennes sont respectivement 240ppm, 160ppm et 5900ppm. La teneur en Ba est exceptionnellement élevée pour certains minerais. On relève ainsi des valeurs atteignant plus de 68000 ppm pour les minerais de Triomen (TRIO1.M1 et TRIO3.M1) et plus de 23000 ppm pour les mines de Gaffione-Spiazzo (GAF2.M1). La lecture des résultats révèle également que les minerais issus de la mine de San Marco sont caractérisés par des teneurs importantes en Cu (~563ppm) en comparaison des autres minerais<sup>114</sup>.

---

<sup>114</sup> Notons que les mines de San Marco semblent avoir été initialement des mines de Cu. Des traces d'abattage au feu sont visibles.



**Figure III.20 – Compositions en éléments traces des minerais collectés dans les Alpes italiennes. Chaque profil de concentration correspond à une zone géographique donnée de la Lombardie (ICP-MS, INAA)**

### II.2.2. Nature des phases

Les minerais géologiques n'ont pas tous été analysés par diffraction des rayons X. Néanmoins, au moins un échantillon de minerai représentatif d'une vallée a été étudié. Les résultats montrent que les échantillons sont de différents types :

- Gaffione : les minerais sont, soit composés de sidérite, soit de goethite avec une faible quantité d'hématite, soit principalement d'hématite. Dans tous les cas, les minerais contiennent du quartz.
- Schilpario : les mines situées à proximité du site de Schilpario présentent des minerais constitués de goethite et de quartz. En revanche, les minerais archéologiques mis au jour sur le site de Schilpario ont été identifiés comme étant de l'hématite et du quartz.
- Triomen et Lago d'Inferno : les minerais sont composés principalement de sidérite ( $\text{FeCO}_3$ ) et de quartz.
- San Marco : deux minerais sont principalement composés d'hématite. Un minerai (SanM.M2) est constitué de sidérite avec une certaine quantité de goethite et d'hématite.

Tableau III.4 – Phases identifiées dans les minerais prélevés en Lombardie (DRX)

Mines	Nom échantillon	Phases identifiées par XRD	Intensité
Gaffione-Spiazzo	GAF1.M1	sidérite	+++
		quartz	
	GAF2	goethite	++++
		hématite	++
	GAF2.M1	quartz	
		goethite	+
Schilpario	SCHminHab.M1	hématite	+++
		quartz	
	SCHmin.M2	goethite	++++
		quartz	
	SCHz2s1.M1	hématite	++++
		quartz	
Lago d'inferno	Lag-d'I.M1	hématite	++++
		sidérite	+++
		quartz	++
Triomen	TRIO3.M1	quartz	
		sidérite	++++
	TRIO1.M1	sidérite	++++
		quartz	



Mines	Nom échantillon	Phases identifiées par XRD	Intensité
San Marco	SANM.M1	hématite	+++
		quartz	
	SANM.M2	hématite	+
		goethite	++
		sidérite	+++
		quartz	
Piazzalunga	SANM.M3	goethite	++
		hématite	++++
	TIZ031	Hématite*	
	TIZ033	Goethite*	

\*D'après Tizzoni, C.C., *La miniera perduta. Cinque anni di ricerche archeometallurgiche nel territorio di Bienna*. 2000 : Bienna. p. 114.

### II.3. LES SITES DE REDUCTION DIRECTE

Deux sites archéologiques ont été échantillonnés en Lombardie : l'un dans la vallée du Scalve (Schilpario), l'autre dans le Val Gabbia (Ponte di Val Gabbia II).

#### ▪ Schilpario

La présence de plusieurs ferriers a pu être mise en évidence sur le site. Nous avons effectué deux sondages dont la fourchette de datation se situe entre le II<sup>e</sup> et le VII<sup>e</sup> siècle<sup>115</sup>. Les scories de type scories coulées du procédé direct et des fragments de fonds de four ont été collectés. Deux fragments de minerais ont également été mis au jour. Les résultats de composition obtenus sur les minerais ont été présentés dans le paragraphe précédent (SCHz2s1M1 ; SCHz1s1M1). La fouille a également livré une pièce métallique (SCHmet1) pour laquelle on décèle des faces relativement planes qui témoignent d'un martelage. L'objet possède une forme régulière et un effilement en forme de pointe à l'une des extrémités (Figure III.21). Cet objet, certainement produit sur le site, fera également partie du corpus d'échantillons.



Figure III.21 – Photo de la pièce métallique (ébauche d'outil ?) mise au jour sur le site de Schilpario

<sup>115</sup> Datation par Carbone 14 réalisée par le Laboratoire de Mesure du Carbone 14 CEN Saclay 91191 Gif/Yvette Cedex ; date <sup>14</sup>C calibrée : 80AD-590AD pour le premier sondage ; 130AD-610AD pour le deuxième sondage.

## ▪ Ponte Val Gabbia II

Le site de Val Gabbia II, situé à proximité de Bienno, est d'époque lombarde (haut Moyen Âge) (C. Cucini Tizzoni, 1999). De nombreuses scories ont été retrouvées sur le site : celles issues de la réduction de bas fourneau, des laitiers et des scories de forge. Afin d'identifier la signature du site, nous avons analysé des scories de réduction ainsi que deux laitiers<sup>116</sup> (TIZ005, TIZ007). Nous avons également intégré au corpus, un échantillon de minerai grillé retrouvé sur le site (TIZ021) dont les résultats de composition ont été présentés dans le § II.2.1. Notons que l'ensemble des échantillons ont été fournis par V.Serneels<sup>117</sup>.

## ▪ Analyse de composition

Des analyses de composition ont été effectuées sur les différentes scories collectées sur les sites archéologiques précités. Les résultats obtenus sur les éléments majeurs montrent que les scories contiennent toutes une teneur élevée en Mn ( $>5\%_{\text{mass}}$ ) et faible en P ( $\sim 0,5\%_{\text{mass}}$ ) (Figure III.22 ; Haut). Les signatures des échantillons sont donc bien caractéristiques de la signature « typée » en manganèse et pauvre en phosphore mise en évidence dans le paragraphe précédent. Les éléments Al, Ca et K sont présents en quantité non négligeable ( $0,5 < \%_{\text{mass}} < 4,45$ ). En revanche, les teneurs mesurées pour les éléments Na, Mg et S sont faibles ( $< 0,5\%_{\text{mass}}$ ).

On trouve ensuite quelques différences de composition entre les scories des deux sites. Ainsi, celles issues du site de Schilpario sont, de manière générale, plus riches en Fe ( $\sim 45\%_{\text{mass}}$ ) que les scories du site de Val Gabbia II ( $\sim 32\%_{\text{mass}}$ ). Les deux laitiers contiennent, quant à eux, une teneur moyenne de  $19\%_{\text{mass}}$  en Fe et en Si. Les teneurs en Al, Mg, P et Ca semblent être sensiblement moins élevées pour les scories de Val Gabbia II que pour celles de Schilpario.

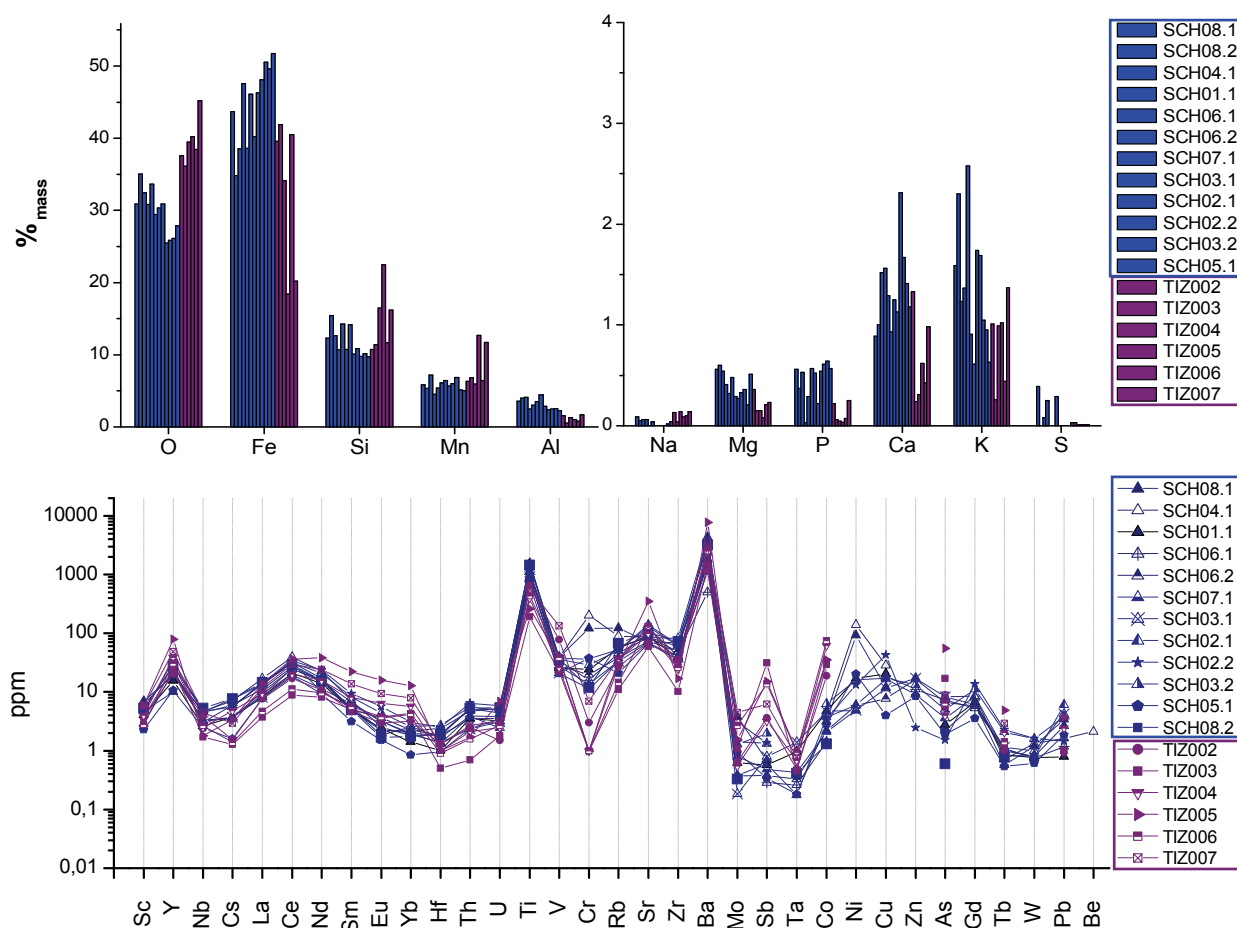
Les résultats sur les éléments traces sont également reportés dans la Figure III.22 (bas). Les scories sont riches en Ti ( $\sim 864$  ppm), Sr ( $\sim 108$  ppm) et Ba ( $\sim 2564$  ppm) tandis que la majorité des autres éléments traces sont présents en plus faible quantité ( $< 45$  ppm), et ceci, quelle que soit l'origine des scories. On remarque clairement que l'allure générale des différentes courbes est identique pour les scories d'un même site. Les teneurs les plus variables concernent les éléments qui passent majoritairement dans la loupe (par exemple  $4 \text{ ppm} < \text{Ni} < 138 \text{ ppm}$  et  $4 \text{ ppm} < \text{Cu} < 43 \text{ ppm}$ ). Rappelons que les concentrations de ces éléments sont très dépendantes des conditions thermodynamiques qui règnent dans le bas fourneau.

En revanche, des singularités de composition peuvent être mises en évidence entre les scories de chaque site. Ainsi, les éléments Sm ( $\sim 6$  ppm), Eu ( $\sim 3$  ppm), Yb ( $\sim 2$  ppm), Sb ( $\sim 0,8$  ppm) et Co ( $\sim 3,4$  ppm) sont moins élevées dans les scories de Schilpario que dans celles de

<sup>116</sup> Desaulty (2008) a montré que les éléments traces lithophiles contenus dans les minerais se retrouvent totalement dans le laitier. Les laitiers, au même titre que les scories de réduction, ont ainsi une composition représentative de l'héritage chimique du minerai utilisé.

<sup>117</sup> Une analyse chimique a été réalisée par V.Serneels en XRF. Les résultats de composition sont publiés dans : C.Cucini Tizzoni (1999) *La miniera perduta. Cinque anni di ricerche archeometallurgiche nel territorio di Bienno*.:Bienno. p.114.

Val Gabbia II (Sm~10 ppm, Eu~7 ppm, Yb~6ppm, Sb~12 ppm, Co~42 ppm). Au contraire, les scories de Schilpario contiennent plus de Hf (~1,8 ppm), Th (~4,3 ppm), Cr(~47 ppm) et ~Zr(55 ppm) que celles de Val Gabbia II (Hf~1 ppm, Th~1,8 ppm, Cr~2,3 ppm, Zr~24 ppm)<sup>118</sup>.



**Figure III.22 – Compositions en éléments majeurs et traces des scories collectées sur les sites de Schilpario et Val Gabbia II. Rectangle bleu : scories de Schilpario. Rectangle violet : scories de Val Gabbia II (EDS, ICP-MS, INAA)**

<sup>118</sup> Notons alors que certaines différences de composition peuvent être inhérentes à l'étape de réduction puisque des éléments peuvent être apportés au système par les pollutions extérieures (par exemple par les parois pour les éléments Cr et Zr) (voir Chapitre I § I.6).

### III. AUTRES ZONES DE PRODUCTION SIDÉRURGIQUE

Cette deuxième partie est consacrée à d'autres zones de production qui seront considérées dans cette étude : l'Andorre, la Montagne Noire et le Dauphiné. Nous avons cherché à caractériser leurs signatures chimiques afin de pouvoir les comparer à celle de la zone ariégeoise et tester ainsi des hypothèses de provenance.

#### III.1. L'ANDORRE

L'activité sidérurgique en Andorre se développa entre les XVII<sup>e</sup> et XIX<sup>e</sup> siècles (Codina *et al.*, 2001a). Il est donc à noter que cette phase d'activité ne correspond pas à la période considérée pour notre problématique (XIII<sup>e</sup>-XV<sup>e</sup> siècles). Néanmoins, nous avons souhaité établir la signature chimique de cet espace sidérurgique afin de comparer les signatures de différents espaces sidérurgiques et tester par conséquent la méthodologie qui sera mise en place dans le Chapitre IV.

Dans cet objectif, nous avons établi un corpus d'échantillons issus de deux forges à la catalane<sup>119</sup> du XIX<sup>e</sup> et XVIII<sup>e</sup> siècles : la Farga Rossell et la Farga Areny. La forge Rossell, qui fut construite en 1842 et a fonctionné jusqu'en 1876, est constituée d'un bas foyer, d'un gros marteau et d'un martinet<sup>120</sup> (Codina *et al.*, 2001b). La forge Areny est quant à elle plus ancienne que la forge Rossell. Des échantillons représentatifs de la totalité de la chaîne opératoire (minerais, scories, produits ferreux) ont été collectés sur les deux forges fouillées.

La typologie des déchets est variée. Les scories analysées ici sont issues du bas foyer (Figure III.23). Le minerai employé sur les deux forges provenait du gisement de la mine de la Coma de Ransol, sur le versant est du massif de la Serrera. La signature que nous établirons pour l'Andorre sera donc caractéristique de ce gisement. Plusieurs fragments centimétriques de minerai retrouvés dans le four de grillage des deux forges ont également été analysés.

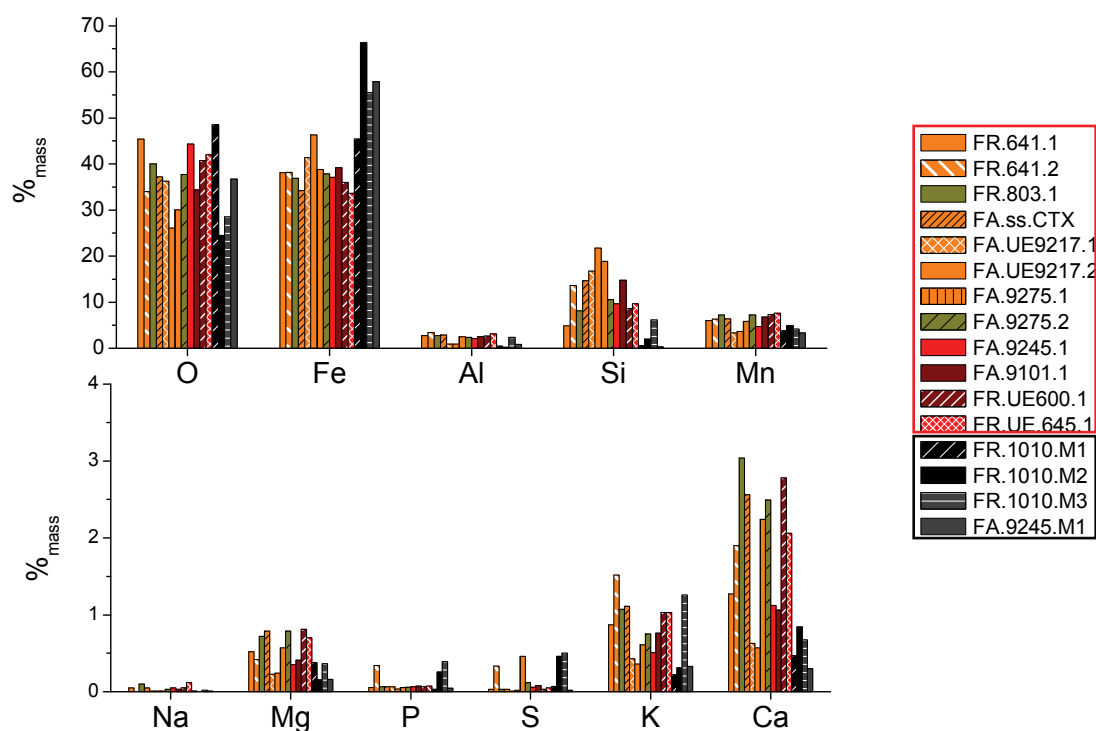
<sup>119</sup> « Le procédé à la catalane est une méthode directe de réduction du minerai de fer qui apparaît dans l'est des Pyrénées au XVII<sup>e</sup> siècle. Il est caractérisé par la présence d'un foyer quadrangulaire dont certaines parois sont constituées de pièces métalliques, par l'utilisation d'une trompe hydro-éolienne comme appareil de soufflerie et d'un marteau hydraulique pour cingler et étirer la loupe (*massé*) ». Cf. Cantelaube & Codina (2008).

<sup>120</sup> Notons qu'une ligne de recherche traite de la sidérurgie au sein du Servei de Recerca Històrica du Patrimoni Cultural d'Andorra.



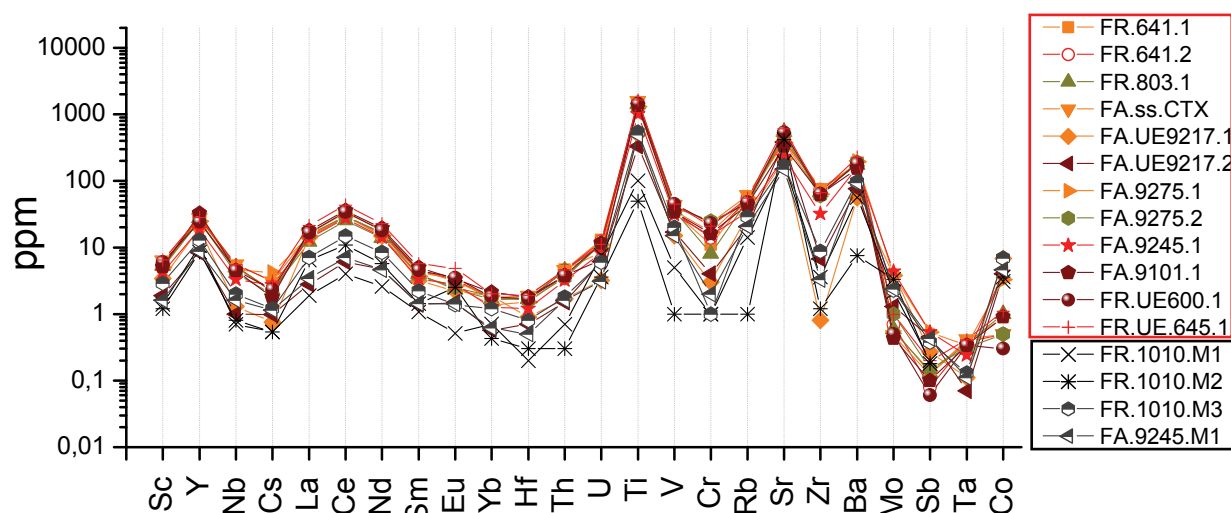
**Figure III.23 – Différents types de scories mises au jour sur les Farga Areny et Farga Rossell et analysées dans ce travail : (FA ss Cntx) : fragment de la sole du bas foyer, scorie compacte ; (FA9101) : partie d'une coulée du chio ; (FR641) : scories coulées très poreuses (clichés O.Codina)**

Les résultats des éléments majeurs obtenus sur ces échantillons indiquent des teneurs en Fe et Mn élevées pour les minerais de la vallée de Ransol ( $45\%_{\text{mass}} < \text{Fe} < 66\%_{\text{mass}}$ ,  $3,3\%_{\text{mass}} < \text{Mn} < 5\%_{\text{mass}}$ ). Le minerai trouvé sur les sites des deux forges andorranes est plutôt pauvre en Ca ( $\sim 0,5\%_{\text{mass}}$ ). Le grillage du minerai aurait ainsi permis la dissociation des carbonates car les minerais géologiques sont décrits comme étant chargés de carbonates calcaires (Codina *et al.*, 2001a). Les scories sont principalement composées de Fe ( $\sim 38\%_{\text{mass}}$ ), Mn ( $\sim 6\%_{\text{mass}}$ ), Si ( $\sim 13\%_{\text{mass}}$ ) et Al ( $\sim 2,4\%_{\text{mass}}$ ). On trouve également des teneurs non négligeables en K et Ca ( $0,8\%_{\text{mass}}$  et  $1,8\%_{\text{mass}}$  respectivement). Elles sont en revanche très pauvres en Na, Mg, P et S ( $< 0,5\%_{\text{mass}}$ ).



**Figure III.24 – Compositions en éléments majeurs des scories et minerais collectés sur les Farga Rossell et Farga Areny. Rectangle rouge : échantillons de scories. Rectangle noir : échantillons de minerais (EDS)**

Les résultats des éléments traces mettent en lumière, autant pour les minerais que les scories, des teneurs importantes en Ti (~1003ppm), V (~366ppm), Ba (~136ppm) et dans une moindre mesure Zr (~41 ppm) (Figure III.25). Nous constatons que les échantillons de scories présentent des compositions assez homogènes à l'exception des éléments Cr (3<ppm<25) et Zr (1<ppm<78). Il a déjà été vu que cette dispersion de concentration peut être inhérente aux phénomènes de pollution.



**Figure III.25 – Compositions en éléments traces des scories et minerais collectés sur les Farga Rossell et Farga Areny. Rectangle rouge : échantillons de scories. Rectangle noir : échantillons de minerais (ICP-MS, INAA)**

Des produits ferreux ont été associés aux précédents échantillons pour constituer le corpus andorran. La production de la forge Rossell était essentiellement des pièces semi-manufacturées (des barres, des verges, ...). Nous avons étudié :

- une pièce (un lingot de fer) qui servait à supporter le nez de la tuyère dans le bas foyer et qui, d'après les textes, a été manufacturée à la forge,
- un fragment d'une plaque, production courante à la forge<sup>121</sup>,
- un fragment de métal retrouvé au fond du canal d'évacuation de la forge et qui pourrait correspondre à un « masser perdu »<sup>122</sup>,
- un fragment de fer ayant la forme d'une tirette.

La forge Areny fabriquait certains produits finis. Seuls des fragments de fer, des déchets de martelage ont été ici considérés.

<sup>121</sup> Certaines pourraient provenir de déchets de découpe.

<sup>122</sup> A une réduction ratée dont les forgers s'étaient débarrassés à chaud.

### III.2. LA MONTAGNE NOIRE

Le nombre de ferriers recensés dans la région de la Montagne Noire, au sud-ouest du Massif Central, témoignent d'une activité sidérurgique importante. Au Moyen Âge, celle-ci est attestée au sud, dans le Minervois, ainsi qu'au Nord, à Lacaune (Verna, 2000).

Le site métallurgique du domaine des Forges, aux Martys, est un site de référence d'époque gallo-romaine fouillé depuis 1972. De nombreux travaux ont été réalisés sur le centre des Martys ; on citera les travaux de l'équipe de C. Domergue (Université de Toulouse) (Domergue, 1993 ; Jarrier, *et al.*, 1995 ; 1996). Dans ce travail, la caractérisation de la signature de la Montagne Noire reposera sur les résultats de compositions obtenus sur des minerais et scories de cet atelier sidérurgique et publiés par Coustures *et al.* (2003). Les minerais de la Montagne Noire sont également caractérisés par des teneurs élevées en Mn ( $\sim 2\%_{\text{mass}}$ ) et faibles en P ( $< 0,5\%_{\text{mass}}$ ).

Il n'existe aucun témoignage que ce centre de production ait utilisé le minerai exploité à l'époque médiévale. Par conséquent, il se peut que la zone d'activité sidérurgique médiévale ne présente pas exactement la même signature chimique<sup>123</sup>. Néanmoins, ces échantillons permettront de fournir de bons éléments de comparaison avec ceux retrouvés en Ariège dans ce travail.

### III.3. LE DAUPHINE

Enfin, nous nous sommes intéressés à la signature chimique du Dauphiné. Nous avons vu, en effet, que cette région aurait pu approvisionner la construction du Palais des Papes d'Avignon (Cf. Chapitre I § IV.6). L'ensemble sidérurgique et minier des environs d'Allevard, aux confins du Dauphiné, est particulièrement riche et en exploitation depuis l'époque médiévale. La communauté d'Allevard vouée à la sidérurgie regroupe plusieurs vallées environnantes et domine un puissant gisement de fer.

Dans une première approche, pour établir la signature de cet espace sidérurgique, nous avons analysé les échantillons disponibles dans la base PalSid, c'est-à-dire ceux mis au jour sur le site de la Pelouse. Il s'agit d'un site daté du XVII<sup>e</sup> siècle qui appartient au district sidérurgique d'Allevard<sup>124</sup>. A cette période, des martinets, autre type de forge hydraulique de réduction directe, étaient alors implantés dans la région<sup>125</sup>.

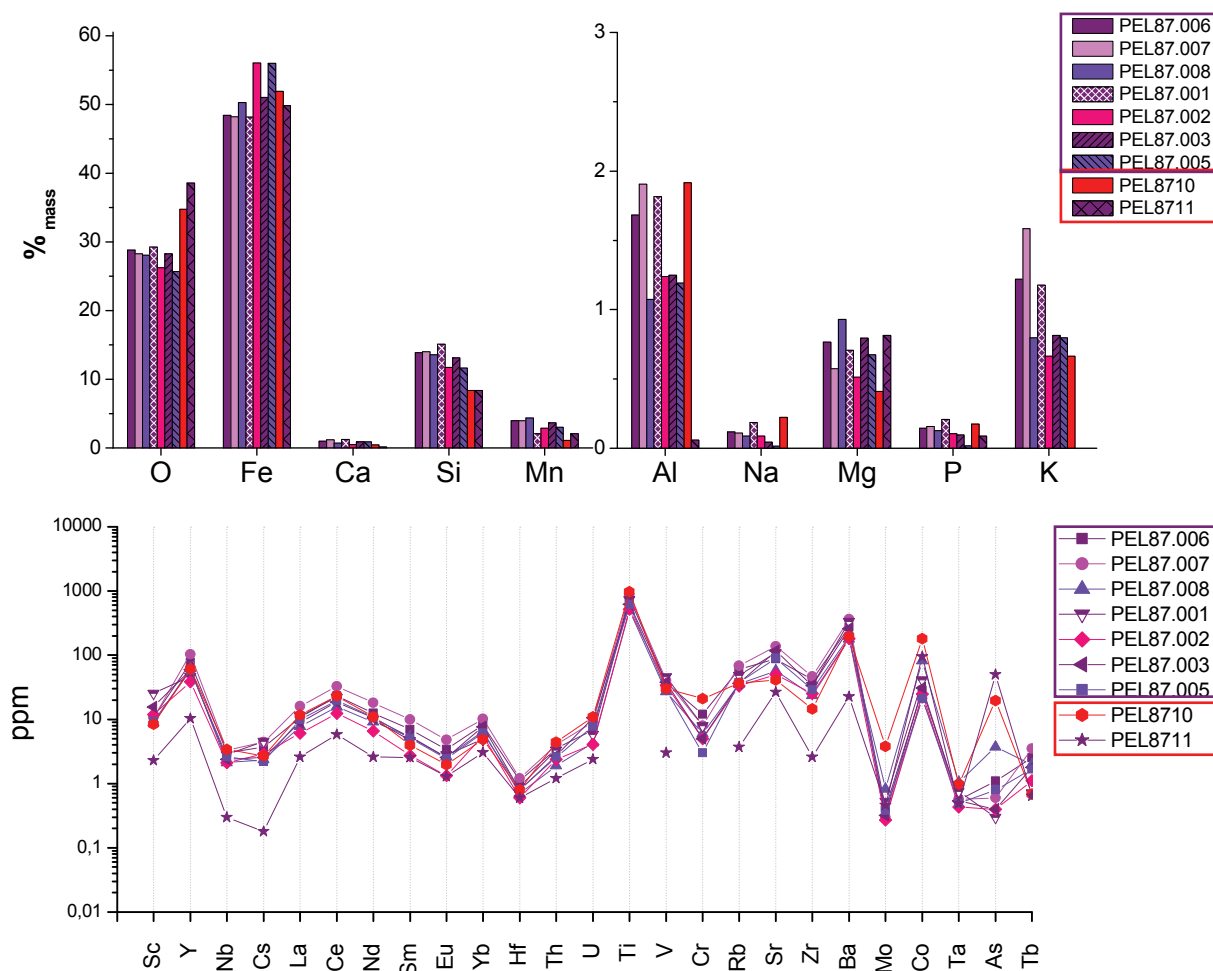
<sup>123</sup> Des études montrent que les gisements ferrifères (chapeau de fer ou gossan) de la Montagne Noire sont de deux types (Domergue, 1993). Un premier type contient des teneurs significatives en As (Saksigne, Cabrespine), le deuxième des teneurs en plomb et zinc (la Loubatière, la Caunette).

<sup>124</sup> Pour plus de renseignements, le lecteur pourra se reporter au rapport de sondage du site de la Pelouse (Bruno-Dupraz & Peyre, 1988).

<sup>125</sup> Le martinet du Dauphiné pourrait associer martelage et soufflerie hydrauliques dès l'origine. Belhoste (2000) *Martinetus et fusina dans la sidérurgie alpine aux XIII<sup>e</sup> et XIV<sup>e</sup> siècles*, in *Il Ferro Nelle Alpi*.



Le corpus est constitué de scories, coulées majoritairement, ainsi que de deux minerais (PEL87 10 et PEL87 11). La composition en éléments majeurs de ces échantillons est issue de la base PalSid<sup>126</sup> tandis que nous avons réalisé l'analyse en éléments traces. Ces résultats de composition sont présentés dans la Figure III.26. Nous constatons que les échantillons sont caractérisés par une concentration importante en Mn ( $\sim 3\%$ <sub>mass</sub>). Les éléments traces les plus abondants (>50ppm) sont Y, Ti, Sr, Ba et Co. Aucune composition particulière ne peut être mise en évidence entre les scories.



**Figure III.26 – Compositions en éléments majeurs et traces des scories et minerais du site de la Pelouse (Allevard). Rectangle violet : échantillons de scories. Rectangle rouge : échantillons de minerais (Base PalSid, ICP-MS)**

<sup>126</sup> Analyses effectuées par A.Ploquin au C.R.P.G de Nancy.

#### IV. COMPARAISON DES COMPOSITIONS DES ÉCHANTILLONS ISSUS DES DIFFÉRENTS ESPACES SIDÉRURGIQUES

Nous terminerons ce chapitre par la comparaison des teneurs absolues en éléments traces des échantillons (minerais et scories) issus des différentes zones de production médiévales considérées dans ce travail : l'Ariège, la Lombardie, la Montagne Noire et le Dauphiné, toutes associées à des minerais manganésifères. Cela nous permettra d'évaluer si des compositions sont caractéristiques d'un espace sidérurgique donné, et donc, s'il est possible *in fine* de distinguer les échantillons d'origine différente. Les teneurs absolues en éléments traces de chacune des zones précitées sont confrontées dans la Figure III.27.

La lecture des résultats révèle que les teneurs en éléments traces sont du même ordre de grandeur pour ces quatre espaces sidérurgiques. Il apparaît donc qu'il n'est pas possible de distinguer les échantillons d'une origine différente en considérant uniquement ce paramètre.

On remarque néanmoins quelques singularités de composition :

- Les échantillons de l'espace lombard sont, de manière générale, moins riches en La et Ce (teneurs moyennes : 6 et 14 ppm respectivement) par rapport aux échantillons des autres zones de production.
- Les teneurs en Zn, W et Pb sont sensiblement plus élevées dans les échantillons ariégeois que dans les échantillons d'une autre origine (teneurs moyennes respectives : 294ppm, 22ppm, 53ppm pour l'Ariège).
- L'élément baryum est présent en quantité plus élevée dans les échantillons lombards en comparaison des autres échantillons (teneurs moyennes : 4639ppm pour la Lombardie ; 586ppm pour l'Ariège ; 545ppm pour la Montagne Noire ; 223ppm pour le Dauphiné). Néanmoins, cet élément peut être apporté en grande quantité dans les scories par les cendres du charbon de bois lors de la réduction et ne peut être un élément absolu de discrimination.

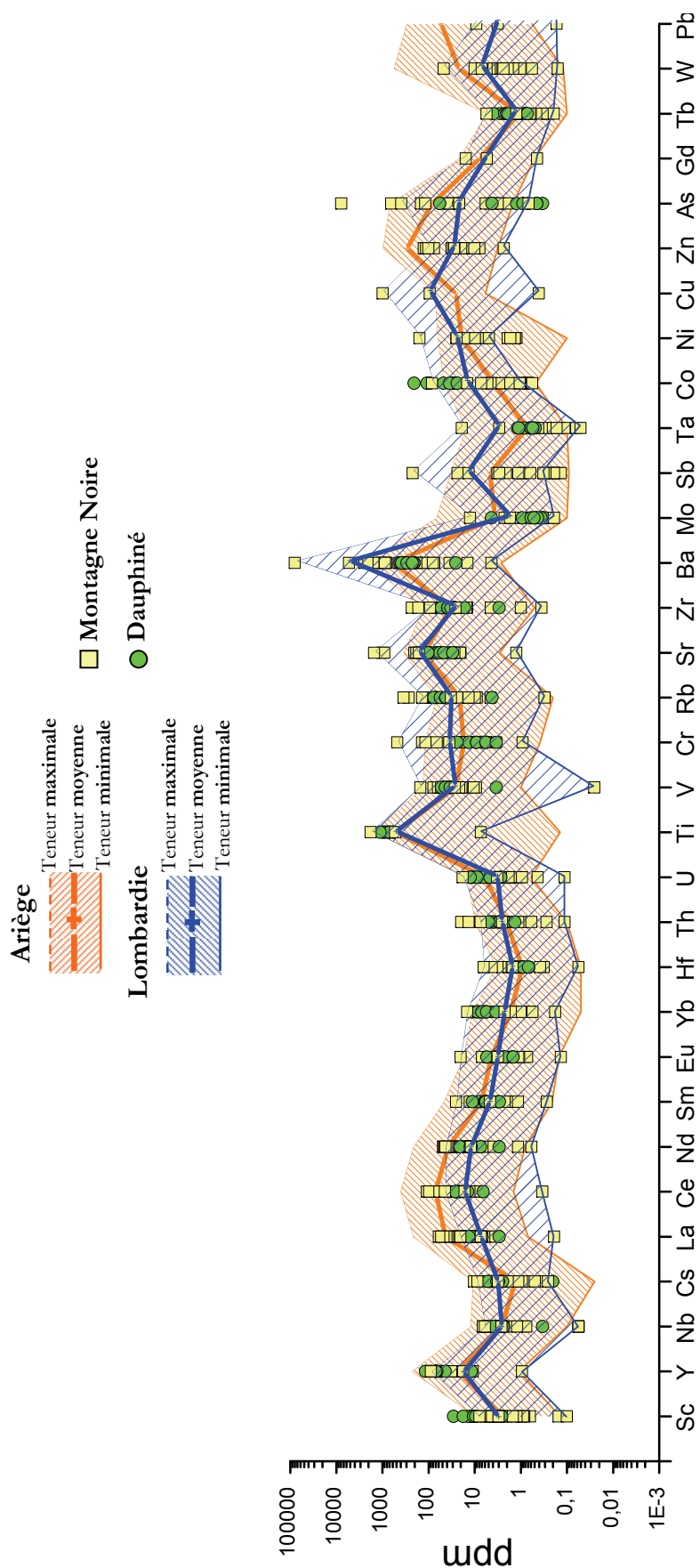


Figure III.27 – Comparaison des compositions en éléments traces des échantillons issus de l'Ariège, de la Lombardie, de la Montagne Noire et du Dauphiné (INAA, ICP-MS)

## **Chapitre IV :**

**COMPATIBILITÉ DE PROVENANCE  
AVEC LES ESPACES SIDÉRURGIQUES  
LOMBARD ET ARIÉGEOIS.  
MISE EN PLACE D'UNE MÉTHODOLOGIE  
BASÉE SUR L'APPROCHE MULTIVARIÉE**



# Chapitre IV

## **COMPATIBILITÉ DE PROVENANCE AVEC LES ESPACES SIDÉRURGIQUES LOMBARD ET ARIÉGEOIS. MISE EN PLACE D'UNE MÉTHODOLOGIE BASÉE SUR L'APPROCHE MULTIVARIÉE**

LES OBJECTIFS DE L'ETUDE, précisés à l'issue de la revue bibliographique, sont d'établir une méthodologie basée sur l'approche multivariée afin de caractériser la signature chimique des espaces sidérurgiques ariégeois et lombard et d'effectuer ainsi des études de provenance des objets archéologiques. Dans ce but, nous avons dégagé deux axes de travail. D'une part la caractérisation fine des données intervenant dans l'analyse multivariée pour décrire les espaces sidérurgiques, et d'autre part la mise au point et la validation de notre approche méthodologique.

Ce quatrième chapitre se décline en cinq parties, qui détaillent l'approche méthodologique mise en place pour étudier la provenance d'objets archéologiques ferreux. La description du comportement des éléments chimiques pour nos systèmes suivie de la présentation des éléments sélectionnés pour la caractérisation des signatures chimiques des espaces sidérurgiques constitue la première partie. Sera ensuite décrit le traitement apporté aux données brutes, nécessaire avant d'appliquer l'approche multivariée. La troisième partie sera consacrée à la description de l'échantillonnage associé aux deux espaces sidérurgiques ariégeois et lombard pour comprendre et définir le plus justement possible leur signature chimique à partir des données analytiques disponibles et en tenant compte de leur qualité. Cette caractérisation précise des signatures chimiques nous permettra, enfin, de mettre au point une méthodologie basée sur l'analyse multivariée pour les études de provenance. Aussi, nous chercherons à valider cette méthodologie pour nos applications historiques. Enfin, la dernière partie proposera la démarche générale finalement adoptée.

## I. SÉLECTION DES ÉLÉMENTS DISCRIMINANTS

Pour les études de provenance, nous avons choisi de faire appel à l’empreinte géochimique. Le rapport de deux éléments présents dans le minerai, qui passent très majoritairement dans la scorie et dont les teneurs ne sont pas modifiées par des pollutions extérieures reste constant du minerai jusqu’à la scorie (L’Héritier *et al.*, 2008 ; Desaulty, 2008). La valeur la plus informative est donc celle du rapport élémentaire. Dans cette partie, nous nous attacherons à caractériser le comportement des éléments afin de sélectionner ceux capables de définir les signatures chimiques des espaces sidérurgiques par un rapport constant élémentaire. A ce sujet, un important travail de recherche a déjà été effectué par A.-M. Desaulty dans ses travaux de thèse. Le but est ici de tester un autre système (minerai, charbon, scorie) que ceux étudiés par Desaulty et de comparer, ensuite, le comportement des éléments.

### I.1. CHOIX DES ELEMENTS A RAPPORTS CONSTANTS

Dans le but de disposer d’échantillons de référence, une expérimentation de réduction directe (XP07), décrite dans le Chapitre III (§ I.4), nous a permis de produire des scories et du métal à partir d’un minerai géologique connu et typé chimiquement (forte concentration en MnO et pauvre en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Ce minerai provient d’une mine exploitée à l’époque médiévale en Ariège, celle du Mont Rancié<sup>127</sup>. Aucun ajout volontaire n’a été apporté au système. Cette expérience n’a produit que de petites scories et aucune n’a pu être écoulée hors du bas fourneau pendant la réduction.

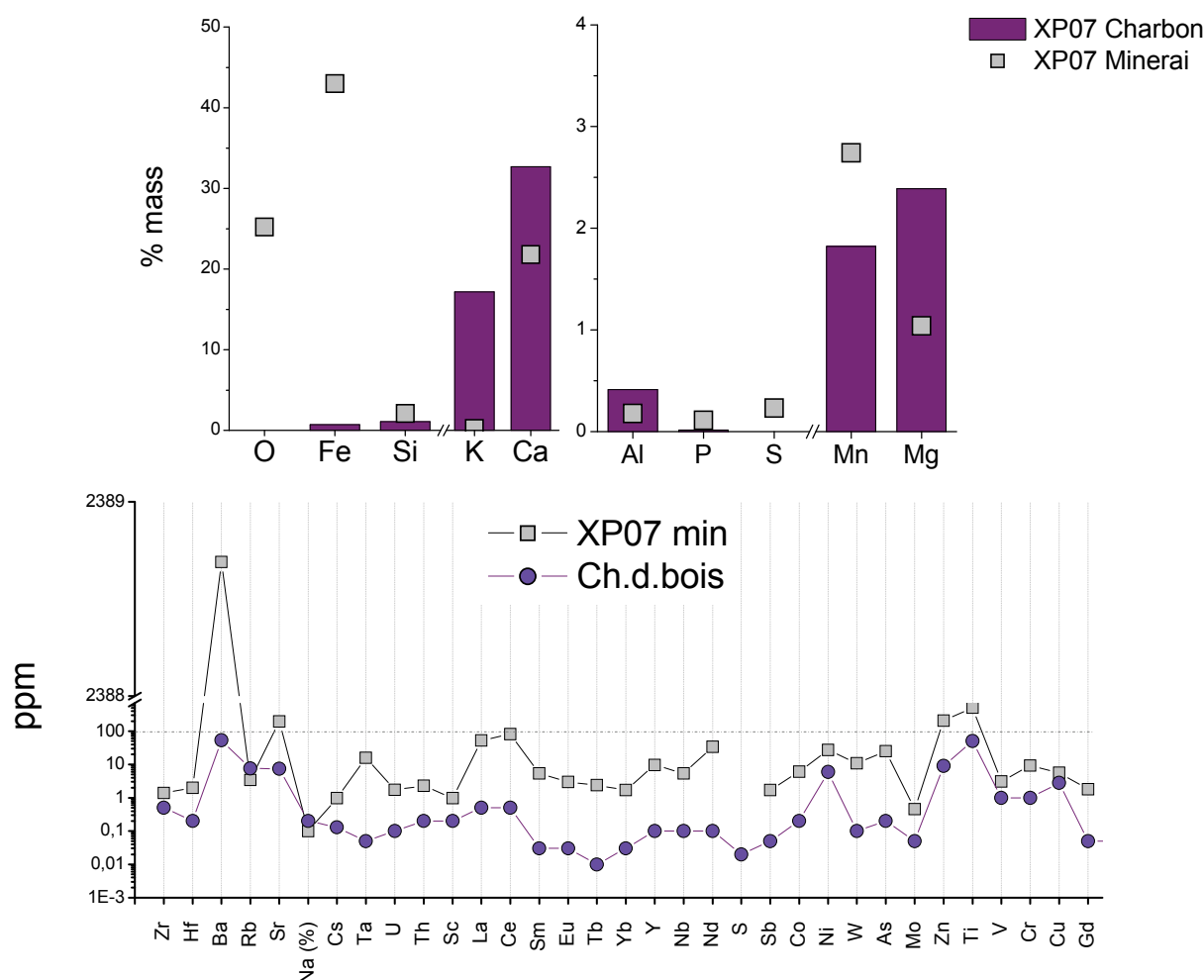
#### *I.1.1. Réduction expérimentale*

##### *I.1.1.1. Les matières premières*

La quantité de charbon introduite dans le four était de 16 kg pour 10 kg de minerai. L’ensemble des matières premières (minerai, argile, charbon de bois) utilisées pour cette expérimentation ont été analysées afin de préciser leur participation à la formation de la scorie. Les compositions en éléments majeurs, mineurs et traces du minerai et du charbon de bois sont comparées et représentées dans la Figure IV.1.

---

<sup>127</sup> Rappelons que le minerai utilisé pour cette réduction a été grillé avant d’être mis sous forme de poudre.



**Figure IV.1 – Comparaison des compositions en éléments majeurs, mineurs et traces du charbon de bois et du minerai. Nombre d'échantillons analysés : un pour chaque matière première (EDS, ICP-MS, INAA)**

Les analyses chimiques du minerai confirment la teneur élevée en manganèse (de l'ordre de 3%<sub>mass</sub>) et pauvre en phosphore (<0,5%<sub>mass</sub>). Elles montrent également une teneur en fer de l'ordre de 45%<sub>mass</sub>. Il est à noter l'abondance en calcium (~21%<sub>mass</sub>) et les basses teneurs en alcalins K et Na (<0,2%<sub>mass</sub>). La composition de ce minerai est typique des gisements d'hématite à gangue calcaïque caractéristiques de la mine de Rancié (Chapitre III § I.1.2). Pour les éléments traces, seuls les éléments suivants ont des teneurs qui dépassent la centaine de ppm: Ba (jusqu'à 2300 ppm), Ti (500 ppm), Zn et Sr (~200 ppm). Les éléments La et Ce sont également présents en quantité relativement abondante (~50 et 80 ppm respectivement).

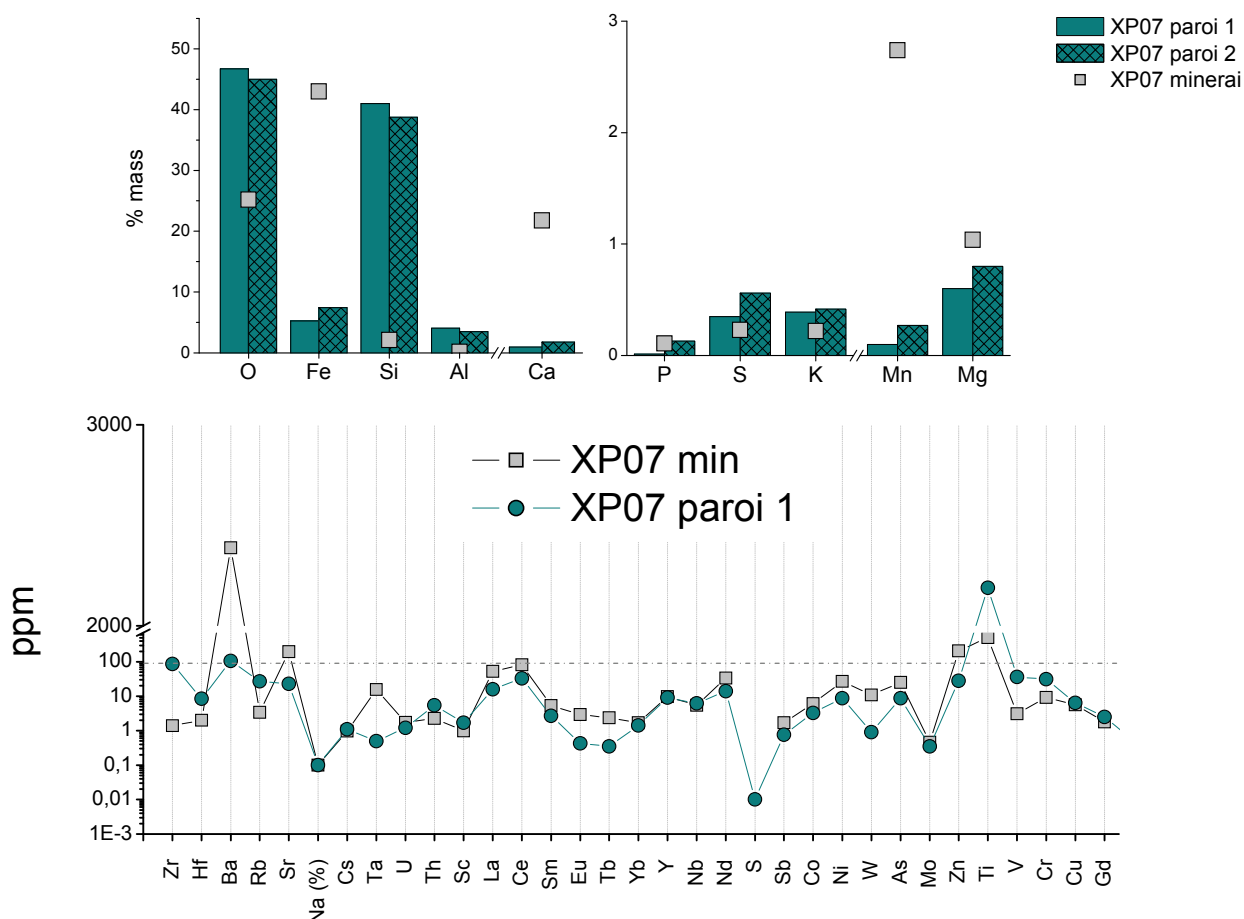
Les résultats de l'analyse du charbon de bois montrent que sa composition en éléments majeurs est du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature : des teneurs abondantes en calcium (32%<sub>mass</sub>) et potassium (17%<sub>mass</sub>) et des teneurs non négligeables pour les éléments Fe, Mg, Mn et Al (0,5<%<sub>mass</sub><2,5). Pour les éléments traces, les teneurs les plus élevées sont



celles du titane (50 ppm) et celles des éléments Ba, Rb, Sr, Zn ( $8 < \text{ppm} < 50$ ). Elles sont cependant notablement plus faibles que celles présentes dans le minerai.

La confrontation des compositions du minerai et du charbon laisse penser que ce dernier apportera principalement du potassium au système d'autant plus que le minerai utilisé en contient très peu ( $0,3\%_{\text{mass}}$ ). Toutefois, l'influence du charbon pour le calcium ne doit pas être négligée, même si sa teneur dans le minerai est élevée ( $21\%_{\text{mass}}$ ). Les teneurs en magnésium et aluminium présentes dans le minerai sont faibles par rapport à celles du charbon de bois. En conséquence, on pourra s'attendre, pour ces éléments, à une influence chimique des cendres du charbon de bois sur la composition de la scorie.

Deux prélèvements de la paroi utilisée pour la construction du four ont également été analysés. Les résultats des teneurs en éléments majeurs, mineurs et traces comparés au minerai sont reportés dans la Figure IV.2. Les constituants principaux de la paroi sont O ( $\sim 45\%_{\text{mass}}$ ), Si ( $\sim 41\%_{\text{mass}}$ ), Fe ( $\sim 6\%_{\text{mass}}$ ) et Al ( $4\%_{\text{mass}}$ ). Le calcium est en revanche présent en quantité beaucoup plus faible ( $1\%_{\text{mass}}$ ). Les éléments mineurs et traces les plus abondants dans la paroi sont Ti ( $\sim 2200$  ppm) et, à un moindre degré, Ba (105 ppm) et Zr (85 ppm). Pour les autres éléments traces, les teneurs sont nettement inférieures à la centaine de ppm. Les teneurs en Zr, Rb, Ti, V et Cr sont importantes comparées à celles détectées dans le minerai. Pour ces éléments, la contribution de la paroi pourrait être perceptible. A nouveau, compte tenu des faibles teneurs en aluminium et silicium dans le minerai, l'influence de ces éléments pourrait également être détectable sur la composition de la scorie.



**Figure IV.2 – Comparaison des compositions en éléments majeurs et traces de la paroi du bas fourneau et du minéral. Nombre d'échantillons analysés : deux pour la composition en éléments majeurs de la paroi et un pour les éléments traces ; un échantillon pour la composition en éléments majeurs et traces du minéral (EDS, ICP-MS, INAA)**

#### I.1.1.2. Comportement des éléments et sources de pollution

Pour une bonne compréhension du comportement de l'ensemble des éléments, les compositions des déchets sont représentées normalisées à celle du minéral original. En d'autres termes, nous observons le rapport entre la concentration d'un élément dans l'échantillon et celle de ce même élément dans le minéral<sup>128</sup>. Pour cette expérimentation, la matrice métallique de la loupe n'a pas été analysée<sup>129</sup>. Nous nous baserons donc uniquement sur les résultats obtenus sur les scories. Deux scories coulées issues de la réduction ont été étudiées. Leurs compositions élémentaires sont très proches et nous avons, par conséquent, calculé les concentrations normalisées à partir de la moyenne des deux séries de mesure. Nous appliquons ici la représentation graphique adoptée par Desautly (2008) pour la distinction des différents

<sup>128</sup> [E]scorie / [E]minéral, avec [E] la concentration élémentaire.

<sup>129</sup> A titre informatif, l'observation microscopique d'une coupe transversale a montré qu'elle contient une quantité importante de scorie sous forme d'inclusions et que l'ensemble de la structure métallique est ferritique.

comportements, déjà présentée dans le Chapitre I § I.7.1, et reprenons exactement les mêmes critères qui permettent de les différencier. Cette procédure permet de définir un facteur d'enrichissement de la scorie par rapport au minerai, nommé  $\mathcal{E}_{sc}^m$ . Pour une présentation détaillée de ce graphique, se reporter aux travaux de Desaulty (2008). Ce facteur d'enrichissement relatif à l'ensemble des éléments analysés pour XP07 est représenté dans la Figure IV.3.

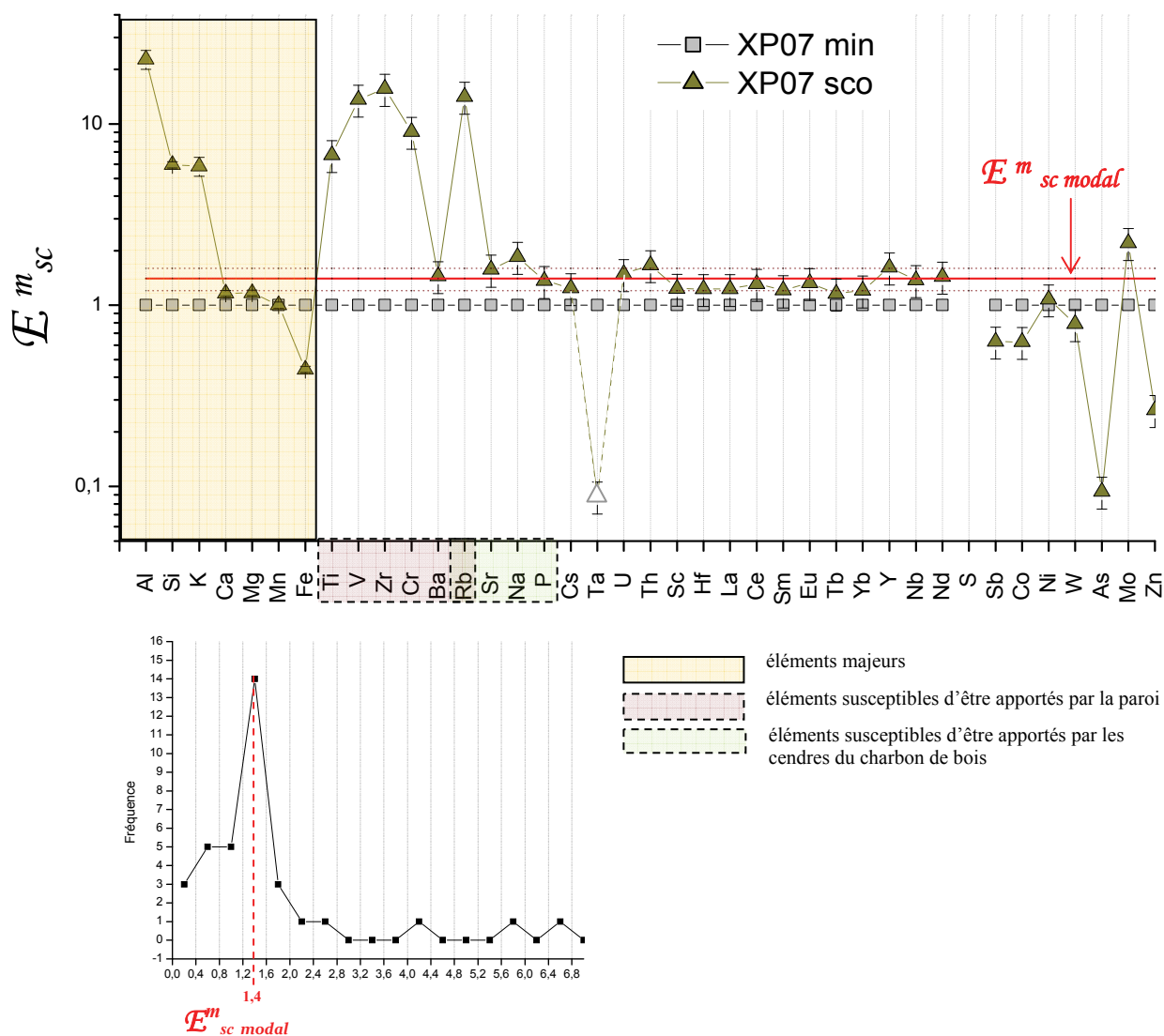


Figure IV.3 – (Haut) : Composition moyenne des scories normalisée à celle du minerai et valeur de  $\mathcal{E}_{sc}^m$  modal pour l'expérimentation XP07. (Bas) : Fréquence des valeurs  $\mathcal{E}_{sc}^m$  pour la détermination de  $\mathcal{E}_{sc}^m$  modal (EDS, ICP-MS, INAA)

On peut remarquer que la valeur de  $\mathcal{E}_{sc}^m$  est proche pour plusieurs éléments. L'enrichissement dans la scorie qui a le plus fort effectif (ou  $\mathcal{E}_{sc}^m$  modal) peut alors être déterminé. Pour rechercher la valeur de  $\mathcal{E}_{sc}^m$  modal, une courbe de répartition en fréquence est réalisée. Pour

cette expérimentation, la valeur de  $E_{sc\ modal}^m$  est proche d 1,4 (Figure IV.3). Un nombre conséquent d'éléments présente un même enrichissement lors de l'opération de réduction. On peut supposer qu'il n'est pas lié aux pollutions amenées par les sources de contamination (paroi et charbon de bois). Cela signifierait, en effet, que les éléments présents dans ces sources ont tous des concentrations identiques et sont enrichis de la même manière, ce qui est peu probable. En effet, les analyses du charbon de bois et de la paroi, détaillées auparavant, permettent de réfuter cette hypothèse. Il est donc admissible que les éléments pour lesquels  $E_{sc}^m$  est proche ne sont pas pollués significativement par les autres composants du système.  $E_{sc\ modal}^m$  reflète alors l'enrichissement de la scorie par rapport aux minerais pour les éléments faiblement pollués. En conséquence, on s'attend à ce que ces éléments auront des rapports constants entre eux.

Lorsque  $E_{sc}^m > E_{sc\ modal}^m$ , les éléments sont davantage enrichis dans la scorie par rapport au cas précédent. Cet enrichissement plus marqué, traduirait une contamination par les cendres de charbon de bois ou la paroi du bas fourneau. C'est le cas de Al, Si, K, Ti, V, Zr, Cr, Rb. On note également une teneur légèrement supérieure pour le sodium. Ces éléments auraient donc été apportés au système par les contaminants.

Comme le montre la Figure IV.1, les cendres du charbon de bois sont riches en potassium et calcium. Cependant, seul l'apport chimique en potassium semble significatif. Rappelons que la pollution d'un élément est d'autant plus perceptible que sa teneur est faible dans le minerai et, comme nous l'avons vu précédemment, le minerai employé pour la réduction est très riche en calcium (21%<sub>mass</sub>). Les cendres du charbon de bois n'ont donc pas notablement influencé la teneur en calcium des scories. Concernant la légère pollution en sodium, nous pouvons supposer que les scories ont incorporé la faible part de contamination que pouvait apporter la cendre. De manière générale, l'influence des cendres du charbon de bois est faible pour cette réduction. Ceci est à mettre en relation avec des teneurs relativement basses, surtout pour les éléments traces, par rapport au minerai.

La paroi étant très riche en silicium et aluminium, il n'est pas étonnant de retrouver leur importante contribution dans la composition des scories. Les éléments traces lithophiles enrichis par rapport au minerai (Ti, V, Zr, Rb, Cr) sont également clairement apportés par le revêtement du bas fourneau. Enfin, nous remarquons que certains éléments, comme le barium et le strontium, sont présents en quantité relativement élevée dans la paroi. Aucune contamination de ces éléments n'est cependant perceptible sur la composition de la scorie. Ceci pourrait être notamment dû à leur teneur particulière dans le minerai : 2300 ppm pour Ba et 200 ppm pour Sr.

Lorsque  $1 \leq E_{sc}^m < E_{sc\ modal}^m$ , la scorie ne montre qu'un faible enrichissement, inférieur à  $E_{sc}^m$ . On peut donc supposer, parallèlement, qu'une part de l'élément est également passée dans le métal et que ce cas correspond aux éléments qui se partagent entre la scorie et le métal.

L'analyse élémentaire de la matrice métallique permettrait de comprendre ce comportement de façon plus explicite.

Lorsque  $E^m_{sc} < 1$ , les éléments sont considérablement appauvris dans la scorie. Pour la réduction XP07, c'est le cas de Fe, As, Zn, Sb, W et Co. Soit ces éléments sont enrichis dans le métal, soit ils sont volatils. Pour cette expérimentation, dans la mesure où le métal n'a pas été analysé, il nous est impossible de différencier les deux hypothèses<sup>130</sup>. Le même phénomène peut être observé pour l'élément Ta. Ce dernier résultat peut cependant sembler erroné dans la mesure où il ne correspond pas au comportement lithophile attendu pour cet élément d'après la bibliographie (Hagemann & Treuil, 1998). Nous l'attribuons donc à une erreur de dosage du minerai. En effet, sur l'ensemble des minerais de la mine du Rancié analysés, les teneurs en Ta sont généralement très faibles ( $0,5 < \text{ppm} < 3$ ), voire inférieures à la limite de détection. Le dosage à 15 ppm dans le minerai utilisé pour XP07 peut donc être entaché d'une très forte erreur.

L'ensemble de ces comparaisons nous amène à distinguer quatre comportements pour les éléments analysés :

- 1/ un passage majoritaire de l'élément dans la scorie, sans pollution.
- 2/ un passage majoritaire de l'élément dans la scorie, avec pollution.
- 3/ un partage de l'élément entre la scorie et la matrice métallique.
- 4/ un appauvrissement dans la scorie (passage dans le métal ou éléments volatils).

#### *1.1.2. Bilan et comparaison*

Dans le Tableau IV.1, sont confrontées les données obtenues pour l'expérimentation XP07 à celles mises en évidence par Desaulty (2008).

---

<sup>130</sup> D'après la littérature, le comportement volatil de certains éléments (As, Zn,...) est cependant bien connu.

**Tableau IV.1 – Bilan du comportement des éléments analysés lors de l'expérimentation XP07 comparé à celui observé par Desaulty (2008) (XP03, XP05, XP09)**

	$E_{sc}^m \sim E_{sc}^{modal}$ $E_l^m < 1$	$E_{sc}^m > E_{sc}^{modal}$ $E_l^m < 1$	$1 \leq E_{sc}^m < E_{sc}^{modal}$ $E_l^m > 1$	$E_l^m > 1$ $E_{sc}^m < 1$	$E_{sc}^m < 1$ $E_l^m < 1$
	Passage majoritaire dans la scorie, sans pollution	Passage majoritaire dans la scorie, avec pollution	Partage entre la scorie et la matrice métallique	Passage majoritaire dans la matrice métallique	Volatil
<b>XP03</b>	Al. Zr. Hf. Ba. Cs. Ta. U. Th. Sc. La. Ce. Sm. Eu. Tb. Yb. Y. Nb. S. <u>Mn</u>	Si. Rb. <u>Ca. Sr.</u> Na. K. <u>Mg</u>	Fe. W. P.	Sb. Co. Ni. As. Mo.	Zn
<b>XP05</b>	<u>Al. Zr.</u> Hf. Ba. Ta. U. Th. Sc. La. Ce. Sm Eu. Tb. Y. Nb. Yb.	Si. Rb. <u>Ca. Sr.</u> Na. K.	P. <u>Mn.</u> S. Fe. W. Mo. Cs. <u>Mg.</u>	Co. As. Ni. Sb	Zn
<b>XP09</b>	U. Th. La. Ce. Sm. Eu. Yb. <u>Sr.</u> K. <u>Mg.</u>	<u>Ca.</u> Si.			
<b>XP07</b>	<u>Ca. Mg.</u> Ba. <u>Sr.</u> Cs. U. Th. Sc. Hf. La. Ce. Sm. Eu. Tb. Yb. Y. <u>Nd.</u> Nb. P	<u>Al.</u> Si. K. <u>Ti. V.</u> <u>Zr.</u> <u>Cr.</u> Rb. Na	<u>Mn.</u> Mo. Ni	Co. Sb. Fe. W. As. Zn	

□ éléments au comportement variable en fonction des expérimentations

E éléments analysés pour XP07 mais non analysés pour les autres expérimentations $E_l^m$  facteur d'enrichissement de la loupe (métal) par rapport au minerai (Desaulty, 2008)

Cette comparaison montre que si certains éléments ont le même comportement quelle que soit l'expérimentation, d'autres semblent avoir un comportement différent en fonction de celle-ci. Ces derniers sont encadrés dans le tableau. Les éléments analysés uniquement dans le cadre de l'expérimentation XP07 sont soulignés. On peut donc regrouper les éléments analysés en fonction de ces caractéristiques. Ces groupes sont détaillés ci-dessous et nous permettront de sélectionner les éléments adéquats à la caractérisation des espaces sidérurgiques.

- Les éléments au comportement variable

Certains éléments, comme Al, Zr, Sr, Ca et Mg, ont un comportement non reproductible. En effet, selon l'expérience, ils appartiennent soit à la famille des éléments pollués, soit à celle des éléments non pollués. Ce changement met en avant un aspect essentiel de ces comportements :

leur dépendance à la composition initiale du minerai. La pollution apportée aux systèmes semble donc être tributaire des rapports de teneurs qui peuvent exister entre le minerai, le charbon de bois et la paroi. Ceci confirme que ces éléments signeront d'abord un système de réduction avant de signer un espace sidérurgique (Dillmann & L'Héritier, 2007)<sup>131</sup>. Ils ne permettent donc pas de tracer la signature chimique du minerai à l'objet et ne peuvent qu'autoriser, dans certains cas favorables, la distinction de corpus homogènes issus d'un même système de réduction. Il apparaît dans certains cas cependant possible de considérer les valeurs absolues des teneurs des minerais étudiés avant de rejeter complètement certains éléments. En effet, si celles-ci sont très élevées dans le minerai candidat à la provenance, son absence dans les inclusions pourra être révélateur d'une incompatibilité et, sa présence, un élément positif quoique non absolu pour une compatibilité. Nous reviendrons sur ce point dans la suite de ce travail.

Parmi les éléments qui peuvent être appauvris dans la scorie, seuls le magnésium et le manganèse ont des comportements qui dépendent de la réduction. Le résultat obtenu sur le magnésium pour l'expérimentation XP05 est inattendu dans la mesure où, d'après la thermodynamique, il ne devrait pas être réduit lors de l'opération en bas fourneau. Le comportement du manganèse est moins bien cerné à ce jour et les publications sont contradictoires à son sujet. Aucune étude n'a clairement démontré le fait que le manganèse se partage entre le métal et la scorie<sup>132</sup>. Cependant, d'après les données des expériences XP05 et XP07 (appauvrissement dans la scorie), on pourrait penser qu'une partie de l'oxyde de manganèse est réduite pendant l'opération. Ce point sera à approfondir dans de prochaines études.

#### ▪ Les éléments au comportement reproductible

Au contraire, d'autres éléments, qu'ils soient toujours pollués lors de l'opération ou, à l'inverse, jamais affectés par une pollution, semblent avoir un comportement reproductible d'après les différentes expérimentations conduites dans le présent travail et par Desaulty (2008). Il est intéressant de noter que les éléments majeurs Si, Na et K sont toujours très sensibles à une pollution apportée soit par les cendres de charbon de bois (Si, Na, K), soit par les parois du fourneau (Si). La même remarque peut être apportée pour l'élément trace Rb<sup>133</sup>.

<sup>131</sup> Même si, dans ce système de réduction, on retrouvera plus ou moins l'influence du minerai initial en fonction des teneurs de chaque élément.

<sup>132</sup> En effet, la thermodynamique montre que dans les conditions du bas-fourneau, les oxydes de manganèse ne sont pas réductibles. Le manganèse peut alors difficilement jouer le rôle carburigène (favorisant la formation de carbures) qui lui est connu en métallurgie contemporaine. Il pourrait éventuellement y avoir formation de carbures de manganèse dans le métal, qui se forment en effet à plus basse température (Truffaut, 1994). Cependant, à notre connaissance, aucune preuve de la présence de ce type de carbure dans les aciers anciens n'a jamais été fournie en archéométallurgie. Dillmann *et al.* (2006) émettent l'hypothèse que le manganèse puisse passer en très faible quantité (<60 ppm) dans le métal.

<sup>133</sup> Egalement à un moindre degré Cr, Ti et V. Rappelons toutefois que ces éléments ont été uniquement analysés et étudiés dans le cadre de notre expérimentation XP07.

Pour les quatre réductions considérées ici, une série d'éléments traces n'est pas touchée par la pollution et a donc un comportement reproductible. Il s'agit des terres rares, de certains actinides et du barium. Le résultat obtenu sur le barium peut toutefois paraître étonnant d'autant plus que les teneurs en cet élément sont généralement élevées dans les parois et le charbon de bois (jusqu'à 1000 ppm). Pour l'expérimentation XP07, on explique cette observation par le fait que la teneur en barium est beaucoup plus importante dans le minerai (2300 ppm) que dans le charbon de bois (50 ppm) ou la paroi (100 ppm). Ceci confirme ce qui vient d'être soulevé, à savoir que pour certains éléments, la pollution plus ou moins significative dépend en partie des teneurs initiales contenues dans le minerai. Pour les expérimentations de Desaulty (2008), les différences entre les teneurs du minerai et des sources de pollution étaient cependant moins marquées. Pour XP03, la teneur en barium présente dans le minerai était de 230 ppm pour, respectivement, 100 ppm et 340 ppm dans le charbon et la paroi. Pour XP05, la teneur dans le minerai (100 ppm) était plus faible que dans la paroi (350 ppm). Cela montre qu'en plus de dépendre des teneurs initiales dans le minerai, la pollution dépend également des quantités respectives des contaminants (parois et charbon) incorporées par la scorie par rapport au minerai. A ce titre, pour qu'il y ait pollution, il semblerait que la quantité contenue dans le charbon de bois ou la paroi doive être significativement plus élevée que dans le minerai et non du même ordre de grandeur comme c'est justement le cas pour Desaulty (2008). Nous verrons par exemple, dans ce qui suit, que le barium a de fortes probabilités d'être pollué pour certains minerais ariégeois.

Dans un premier temps, nous pouvons donc considérer que seuls les rapports des éléments présents dans le minerai qui passent toujours très majoritairement dans la scorie ( $E_{sc}^m > 1$ ) et dont les teneurs ne sont pas modifiées par des pollutions extérieures ( $E_{sc}^m \sim E_{sc}^{m_{modal}}$ ) peuvent caractériser un espace sidérurgique. A la lumière des observations précédentes, il semble que seules les terres rares et les actinides soient les moins susceptibles d'être pollués. Ce sont donc ces éléments qui doivent être utilisés pour la caractérisation des espaces sidérurgiques. Un bilan de ces éléments est reporté dans le Tableau IV.2, et la constance de quelques-uns de leurs rapports, du minerai jusqu'à l'inclusion dans l'objet pour XP07, est illustrée dans la Figure IV.4.

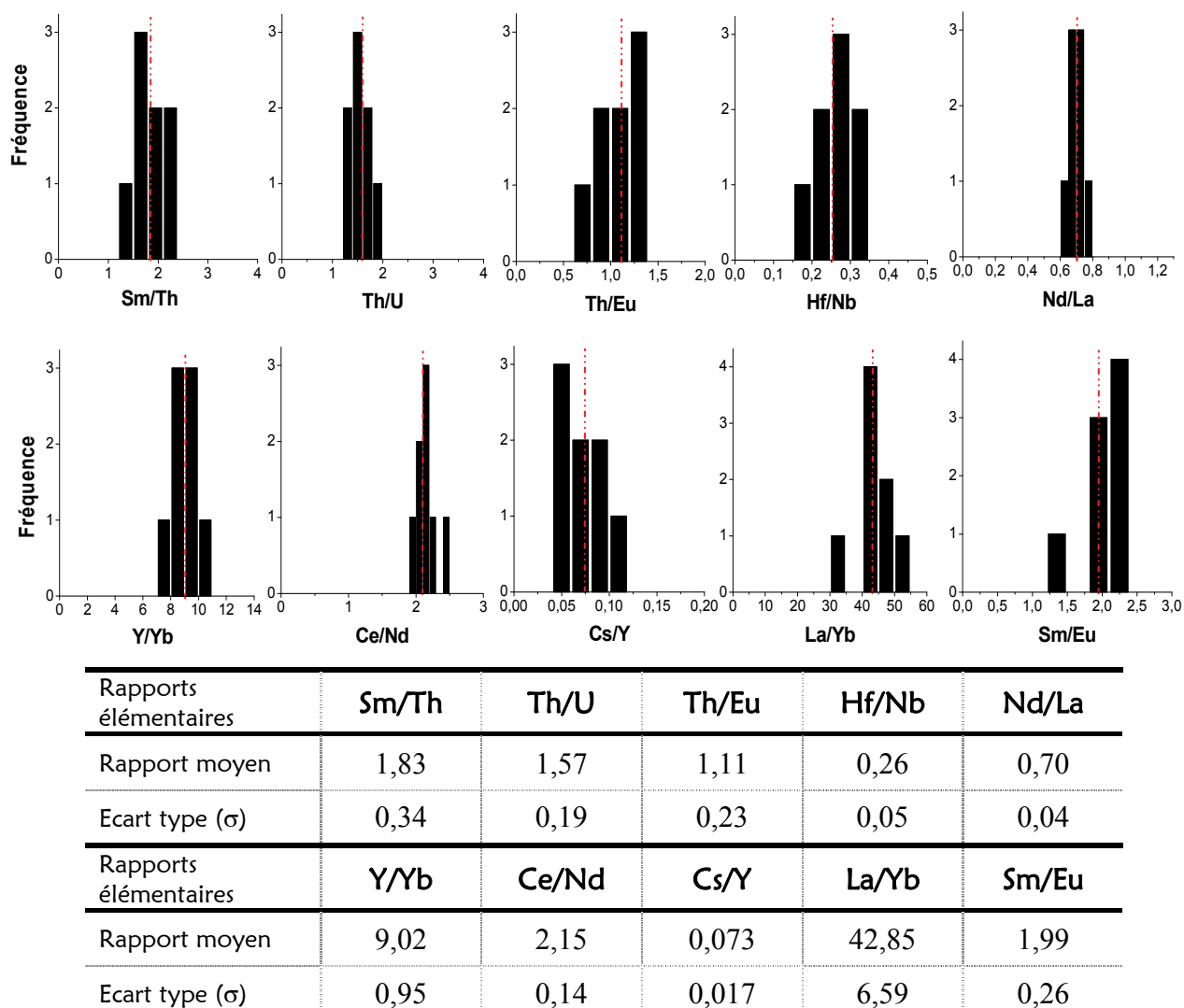
**Tableau IV.2 – Éléments analysés dans cette étude susceptibles de caractériser la signature chimique d'un espace sidérurgique par une constance des rapports**

éléments logés dans la scorie & non pollués	
Éléments majeurs	aucun élément
Éléments mineurs et traces	Cs, Ta*, U, Th, Sc, Hf, La, Ce, Sm, Eu, Tb, Yb, Y, Nb, Nd**

\* D'après les travaux de Desaulty (2008)

\*\* D'après les résultats de l'expérimentation XP07





**Figure IV.4 – Distribution en fréquence de dix rapports d'éléments traces pour le minerai, les scories et les inclusions de l'expérimentation XPo7. Nombre de mesures : une mesure de minerai, 2 mesures de scories, 5 mesures d'inclusions. Trait rouge pointillés : valeur moyenne des rapports ;  $\sigma$  : écart-type (ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS)**

Ces conclusions sont apportées sans s'appuyer sur les spécificités des minerais des espaces sidérurgiques ariégeois et lombard. Comme cela a été soulevé dans cette partie, il est nécessaire d'examiner, dans un deuxième temps, les valeurs élémentaires absolues présentes dans ces minerais.

De plus, le comportement de certains éléments dans les conditions de l'altération superficielle peut être également soulevé<sup>134</sup>. Notons que des éléments tels que U et Ce, peuvent, dans certains cas, être sensibles à l'altération car ils sont très solubles et donc très mobiles sous

<sup>134</sup> Le lecteur pourra se reporter aux travaux de Desautly (2008) p.10-12 et p.179-182 pour plus de détails sur le comportement des éléments en condition d'altération.

l'action des eaux de surface<sup>135</sup>. Les teneurs de ces éléments dans les minerais peuvent ainsi être affectées. En revanche, on peut considérer que dans les scories, les éléments sont piégés dans des phases solides stables, ce qui rend l'altération des scories négligeable.

L'affectation des teneurs dans les minerais par les phénomènes d'altération ne constitue néanmoins qu'un risque. Nous décidons donc de prendre en compte ces éléments dans les échantillons de minerais. Les résultats exposés dans la suite de ce travail confirmeront que nous n'avons pas été confrontés à ce problème d'altération. De plus, rappelons que les gisements ferrugineux de la zone pyrénéenne, par exemple, sont d'origine hydrothermale (voir Chapitre I § IV.1.2). Les éléments des minerais exploités au Moyen Âge étaient ainsi déjà tributaires des phénomènes d'altération. Ils peuvent donc servir sans risque à caractériser la signature de cet espace sidérurgique.

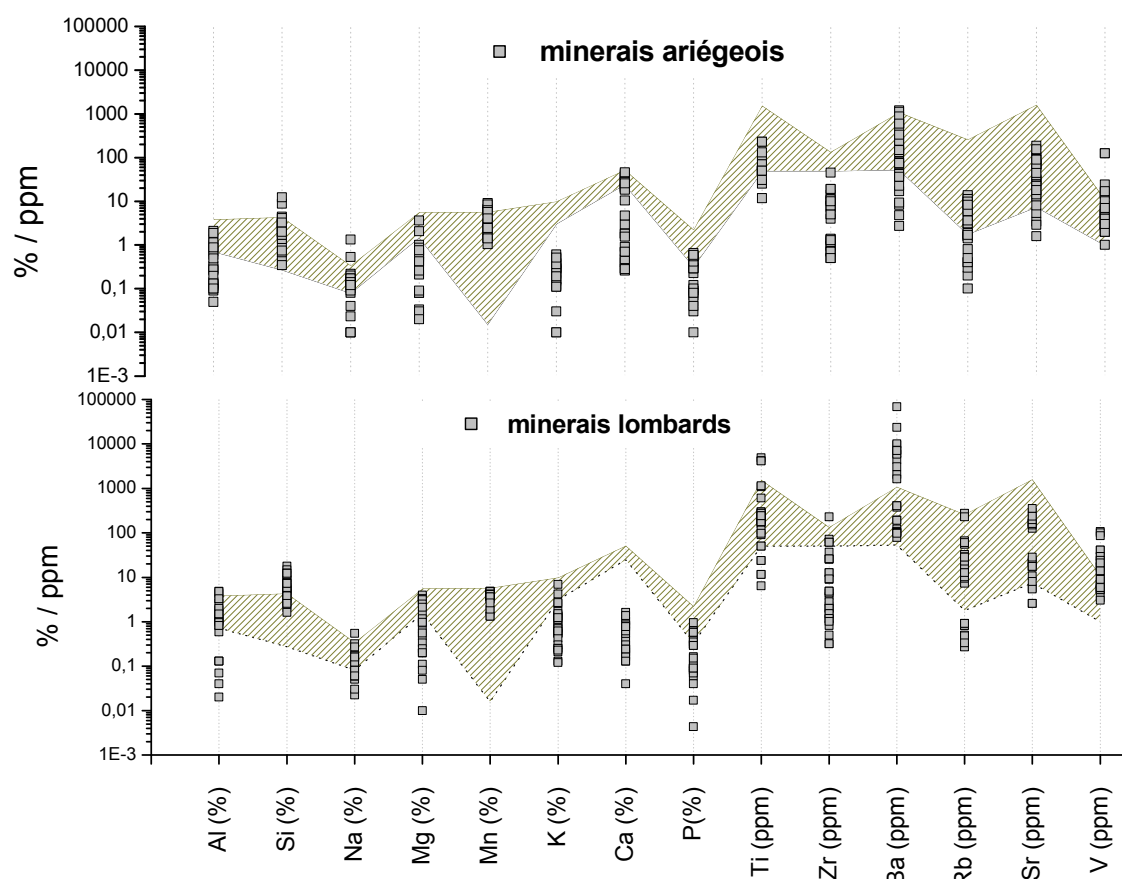
## I.2. TENEURS ABSOLUES : SPECIFICITE DES MINERAIS

### I.2.1. Principe : les rapports relatifs au minerai, au charbon et à la paroi

Nous venons de voir que l'influence d'un élément présent dans le charbon de bois ou la paroi du bas fourneau sur la composition de la scorie dépend de sa concentration initiale dans le minerai. Si cette teneur est élevée comparativement à celle des deux facteurs de contamination, la pollution sera d'autant moins perceptible. Certains éléments rejetés pour les calculs de rapports, car potentiellement pollués mais présents en quantité importante dans le minerai pourraient donc éventuellement être utilisés comme des composants d'une signature géochimique dans les études de provenance. Dans ce qui suit, nous nous sommes attachés à comparer les teneurs des éléments considérés généralement comme pollués, dans les minerais ariégeois et lombards à celles données par la littérature dans les cendres de charbons de bois et les parois, principaux facteurs de contamination. Les données réunies sur les charbons de bois et les parois ne sont pas exhaustives mais il s'agit surtout d'avoir ici une base de comparaison entre les différents types de compositions.

Notons qu'en contexte archéologique, le charbon peut être contaminé lors de l'enfouissement et n'a pas une composition représentative du carburant utilisé. On trouve toutefois différentes analyses chimiques de cendres de charbons de bois dans la littérature (Crew 2000 ; Serneels, 2002 ; Chauvel, 2006 ; Desaulty 2008). Elles ont été réunies et comparées aux analyses de minerais dans la Figure IV.5. Les charbons considérés ici sont majoritairement de la famille du hêtre et du chêne.

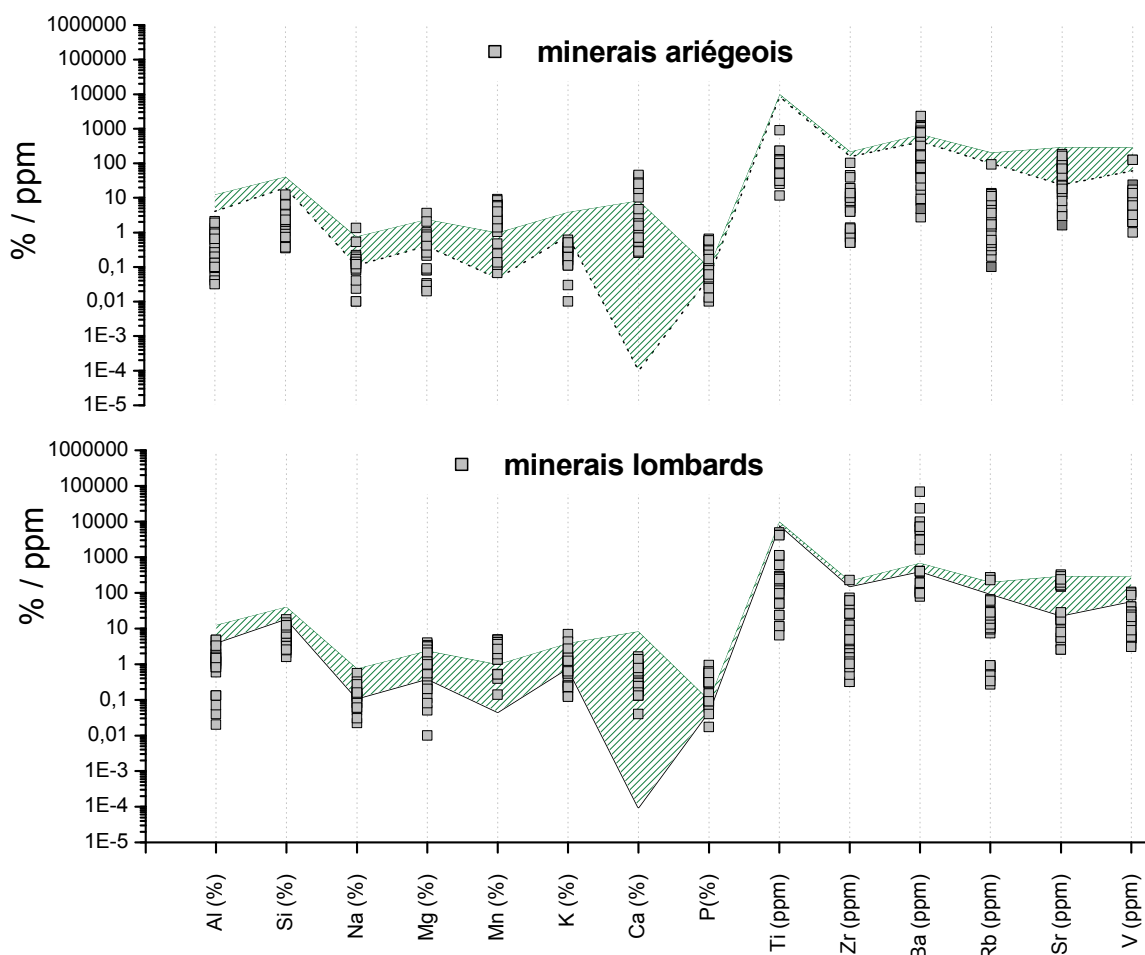
<sup>135</sup> Le Ce possède deux degrés d'oxydation (+III et +IV). Le  $Ce^{3+}$  s'oxyde en  $Ce^{4+}$  dans les milieux oxydants. L'altération va avoir tendance à oxyder  $U^{4+}$  à la forme soluble  $U^{6+}$ , ce qui tend à diminuer les rapports formés à partir de cet élément (Steinberg *et al.* (1979) *Géochimie principes et méthodes II Cristallochimie et éléments traces*. Vol. 2. Paris, Doin, 320 p.)



**Figure IV.5 – Comparaison des compositions en éléments susceptibles d’être pollués dans les cendres de charbons de bois et les minerais ariégeois et lombards (EDS, ICP-MS, INAA, XRF). Teneurs exprimées soit en %, soit en ppm. Zone hachurée : variation de composition des charbons de bois de la littérature. Carrés gris : minerais analysés dans ce travail**

Au regard de ces comparaisons, les teneurs initiales de certains éléments dans le minerai, nettement inférieures à celles présentes dans les charbons de bois, sont susceptibles d’être polluées et ne peuvent prétendre être caractéristiques des deux espaces sidérurgiques. C’est notamment le cas des éléments Al, Na, Mg, K, Ca, P, Ti et Rb, ce qui confirme les observations faites lors des expérimentations. Au contraire, d’autres éléments, comme le manganèse et le vanadium, ont des teneurs comparables avec, ou plus élevées que, les quantités les plus importantes que l’on peut trouver dans les charbons de bois. Il convient ensuite de prendre en compte les spécificités de chaque région. Pour la Lombardie, les teneurs en baryum dans les minerais sont supérieures à celles des charbons de bois ou du même ordre de grandeur. A titre indicatif, notons que cet élément a déjà été quantifié jusqu’à 16% dans certains minerais lombards (Cucini & Tizzoni, 2006). Ce n’est pas le cas pour les minerais ariégeois, même si certaines teneurs peuvent être relativement élevées et atteindre celles des cendres.

Comparons à présent les compositions des parois à celles des minerais. Aucun prélèvement du revêtement en quantité suffisante n'a été effectué sur des sites archéologiques étudiés dans ce travail, excepté pour le site de Lercoul en Ariège<sup>136</sup>. Afin d'évaluer les fourchettes de composition des éléments éventuellement pollués, un bilan non exhaustif des données de la littérature (Crew, 2000 ; Senn *et al.*, 2009) et des analyses des parois du site de Lercoul sont discutées ici et sont reportées dans la Figure IV.6.



**Figure IV.6 – Comparaison des compositions en éléments susceptibles d'être pollués dans les parois et les minerais ariégeois et lombards (EDS, ICP-MS, INAA). Teneurs exprimées soit en %, soit en ppm. Zone hachurée : variation de composition des parois de la littérature. Carrés gris : minerais analysés dans ce travail**

Les parois du foyer sont en général constituées ou revêtues de matériaux argilo-sableux (Serneels, 2002). Comme cela a été vu précédemment, elles sont donc principalement composées de silice et d'alumine pour les éléments majeurs. Sur la Figure IV.6, nous pouvons voir que ces teneurs sont quasiment systématiquement supérieures à celles détectées dans les minerais des deux régions. Ce même constat peut être établi pour les éléments Na, Mg, Zr, Ti,

<sup>136</sup> Analyses effectuées par A. Ploquin au CRPG de Nancy.

Rb, V et Sr, pour l'ensemble des minerais ariégeois et pour une majorité des minerais lombards. Néanmoins, certains minerais lombards ont des teneurs en strontium du même ordre de grandeur que celles contenues dans les parois. Il se peut donc que les phénomènes de pollution pour le strontium ne soient pas toujours perceptibles sur les scories lombardes. A partir des éléments qui auraient pu, jusqu'à présent, être caractéristiques de ces minerais, seuls le manganèse pour les deux régions et le barium pour la Lombardie sont donc présents en quantité élevée par rapport aux contaminants.

### 1.2.2. *L'élément manganèse*

En considérant ces données, il apparaît que le manganèse présent dans une scorie non issue d'un minerai manganésifère aurait pu être amené sous forme de contamination par les cendres du charbon de bois selon l'origine du bois. Cependant, nous venons de voir que cette concentration n'est pas suffisamment abondante dans les charbons de bois ( $0,02 < \%_{\text{mass}} \text{MnO} < 6$ ) comparativement à celle des minerais ariégeois et lombard ( $1,6 < \%_{\text{mass}} \text{MnO} < 11$ ) pour atteindre les teneurs observées dans la composition des scories de ces régions ( $6,5 < \%_{\text{mass}} \text{MnO} < 15,5$ ). De ce fait, cet élément peut être considéré comme un premier marqueur des origines ariégeoise et lombarde<sup>137</sup>. S'il ne peut être utilisé dans les rapports élémentaires<sup>138</sup>, une importante teneur de la moyenne pondérée peut être considérée comme une signature spécifique par rapport à d'autres produits n'en possédant pas<sup>139</sup>. Comme cela a été montré dans le Chapitre III, les minerais des autres espaces sidérurgiques étudiés dans ce travail, la Montagne Noire, l'Andorre et le Dauphiné, sont également tous riches en cet élément. De la même façon, la teneur en manganèse sera une indication pour distinguer les objets produits à partir des minerais de ces zones de production.

### 1.2.3. *Le barium pour la Lombardie*

Comme nous l'avons vu précédemment, les roches métamorphiques présentes en Lombardie sont riches en barium. Une particularité courante aux minerais lombards est, en effet, de contenir de la celsian, un aluminosilicate de baryum ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), souvent associé aux gisements ferromanganésifères et à la barytine (Cucini & Tizzoni, 2006). Les teneurs très élevées en barium des minerais alpins sont, pour la majorité, nettement supérieures à celles des charbons de bois et des parois. Pour ces minerais, l'apport en cet élément par les contaminations pourra être négligeable. Pour ceux dont les teneurs sont du même ordre de grandeur, aucune modification sensible ne devrait être perceptible dans la mesure où son abondance dans les sources de contamination potentielles n'est pas largement supérieure. Nous

<sup>137</sup> Notons que d'après Ploquin (1993), au dessus de 1% d'oxyde de manganèse dans les minerais, le manganèse peut être considéré comme un traceur.

<sup>138</sup> En raison de son comportement encore mal connu durant la réduction.

<sup>139</sup> Au même titre que l'élément phosphore qui peut partiellement être incorporé au métal pendant la réduction. Son utilisation dans les rapports élémentaires est proscrite mais une teneur élevée atteste de l'utilisation d'un minerai phosphoreux.

pouvons voir dans ces considérations le potentiel du barium à être un marqueur de l'héritage chimique des minerais alpins. L'absence de cet élément dans une scorie inconnue analysée ne sera pas compatible avec une origine Lombarde<sup>140</sup>.

En se basant sur les proportions des différents éléments dans les parois, les charbons de bois et les minerais, seul le manganèse pour les deux régions et le barium pour la Lombardie peuvent être utilisés comme des marqueurs de l'héritage chimique de ces minerais et constituer un premier filtre. En effet, l'absence de ces éléments dans les inclusions ou les scories n'est pas compatible avec une provenance de ces régions. Leur présence, en revanche, est un premier élément positif qui pourra inviter à considérer plus finement les rapports d'éléments. Nous quantifierons ultérieurement les notions d'absence et de présence de ces éléments dans les minerais.

## II. TRAITEMENT DES DONNÉES BRUTES

Les parties qui suivent sont consacrées à la mise en place de la méthodologie basée sur l'approche multivariée. Celle-ci a été établie en collaboration avec Serge Cohen (IPANEMA, Synchrotron SOLEIL).

### II.1. LOGARITHMES DES RAPPORTS

A partir de ces observations, nous considérons que les rapports définis par l'ensemble des combinaisons des éléments traces préalablement sélectionnés dans le Tableau IV.2 sont conservés tout au long de la chaîne opératoire. Différentes qualités de corrélation seront observées : certains rapports d'éléments seront très bien conservés, d'autres seront plus dispersés. Cette dispersion sera directement liée à la variabilité de la composition des minerais utilisés<sup>141</sup> au sein d'un espace sidérurgique. Il est possible d'écrire, d'une façon très générale et pour chaque paire d'éléments de la scorie issue de la réduction :

**Équation IV.1**

$$E1=aE2$$

- E1 représente la teneur de l'élément 1 ; E2 représente la teneur de l'élément 2
- a est le rapport élémentaire non sensiblement modifié depuis l'extraction du minerai

<sup>140</sup> Dans certains cas, nous verrons même que la teneur de cet élément pourra également être considérée dans un rapport élémentaire.

<sup>141</sup> Il a été vu en effet que ces éléments avaient peu de chance d'être apportés par les différentes sources de contamination.

Une transformation logarithmique des données<sup>142</sup> nous permet de nous affranchir du phénomène de concentration des éléments dans la phase silicatée de la scorie et de ne considérer que le rapport élémentaire :

$$\begin{aligned} \text{d'où:} & \quad \text{Log}(E_1) = \text{Log}(E_2) + \text{Log}(a) \\ \text{soit:} & \quad \text{Log}(a) = \text{Log}(E_1) - \text{Log}(E_2) \end{aligned}$$

$$\text{Équation IV.2} \quad X = \text{Log} \left[ \frac{E_1}{E_2} \right]$$

avec  $X = \text{Log}(a)$ , le logarithme du rapport élémentaire.

Dans le cas d'une analyse multivariée, la teneur d'un élément est comparée à l'ensemble des teneurs des autres éléments, et ceci, pour tous les éléments. Chacun des  $p$  échantillons est caractérisé par  $n$  variables élémentaires, les concentrations élémentaires ; ainsi l'échantillon  $i$  est caractérisé par les teneurs  $E_{i1}, E_{i2}, E_{i3}, \dots, E_{in}$ . On peut alors étendre la transformation introduite précédemment aux  $n$  éléments :

$$\text{Équation IV.3} \quad X_{ij} = \log \left[ \frac{E_{ij}}{G(E_i)} \right]$$

avec  $G(E_i) = (E_{i1} E_{i2} \dots E_{in})^{1/n}$ , la moyenne géométrique des données pour l'échantillon  $i$ .

Cela revient à écrire :

$$\text{Équation IV.4} \quad X_{ij} = \log(E_{ij}) - \frac{1}{n} * \sum_{k=1}^n \log(E_{ik})$$

Cette représentation est conforme au fait que les éléments choisis montrent des rapports constants du minerai jusqu'à l'inclusion dans l'objet et n'est valable que dans cette hypothèse. Le logarithme de la moyenne peut être considéré comme l'expression du « degré » de l'enrichissement des éléments dans la phase silicatée du système. Dans la suite de ce travail, nous raisonnerons sur les résultats de la transformation logarithme, que nous avons nommés  $X_{ij}$ .

Les erreurs relatives associées aux  $E_{ij}$  induisent, avec la transformation logarithmique, des erreurs absolues sur les  $X_{ij}$  obtenus. Lorsque les teneurs élémentaires ( $E_{ij}$ ) sont supérieures aux limites de détection, l'erreur sur les  $X_{ij}$  ne sera donc pas importante. En revanche, lorsqu'elles

<sup>142</sup> Voir la partie bibliographique Chapitre I § III.3.

sont en limite de détection, l'erreur relative sur les  $E_{ij}$  devient significative si bien que les  $X_{ij}$  sont très mal estimés, entraînant ainsi une erreur absolue sur les valeurs des  $X_{ij}$ .

## II.2. QUALITE DES DONNEES ANALYTIQUES

### *II.2.1. Eléments dosés et limites de détection*

L'analyse multivariée est réalisée sur un ensemble de données obtenues sur différents types d'échantillons (minerais, scories, inclusions dans les objets), chaque type étant analysé avec une technique expérimentale spécifique. Il a été vu dans le Chapitre II que toutes ces techniques ne dosent pas tous les éléments avec la même précision ou efficacité. Le mélange des données résultant du couplage de techniques est donc hétérogène. Il est nécessaire avant d'effectuer l'analyse multivariée de créer une base élémentaire commune à l'ensemble des échantillons. Afin d'élargir au maximum le spectre des éléments analysés, nous avons couplé, pour certains cas, les méthodes macroscopiques ICP-MS et INAA. De plus, notons que l'ICP-MS par ablation laser du Centre Ernest Babelon (IRAMAT, Orléans) employé pour les analyses inclusionnaires ne dose pas l'élément Sc avec une bonne précision. De ce fait, seuls les éléments dosés avec une erreur de mesure acceptable par toutes les techniques dans ce travail seront considérés pour le calcul des rapports. Ce sont les suivants :

Cs. U. Th. Hf. La. Ce. Sm. Eu. Yb. Y. Nb. Nd.

Lors des analyses, les teneurs des éléments se trouvent parfois en limite de détection. Cependant, la terminologie conventionnelle de l'expression des  $X_{ij}$  (Équation IV.4) suggère la prise en compte de la totalité des teneurs élémentaires. Il n'est alors pas possible de considérer des valeurs nulles de concentrations. Par conséquent, nous attribuerons la moitié de la valeur de la limite de détection aux teneurs qui se trouvent sous cette limite. Cette procédure permettra d'obtenir pour ces concentrations une estimation qui n'est pas nulle. Néanmoins, un point majeur à rappeler est que la valeur de  $X_{ij}$  ainsi obtenue sera affectée d'une erreur absolue importante qui, de fait, génère une dispersion plus élevée des  $X_{ij}$ .

### *II.2.2. Constance des rapports logarithmiques*

Etant donné les limites de détection des techniques analytiques utilisées ici et les caractéristiques des minerais et scories des espaces ariégeois et lombard, les éléments mesurés dans cette étude peuvent être regroupés en trois familles (Tableau IV.3).



**Tableau IV.3 – Critères de détectabilité pour chaque élément sur l'ensemble des données des échantillons ariégeois et lombards (minerais et scories)**

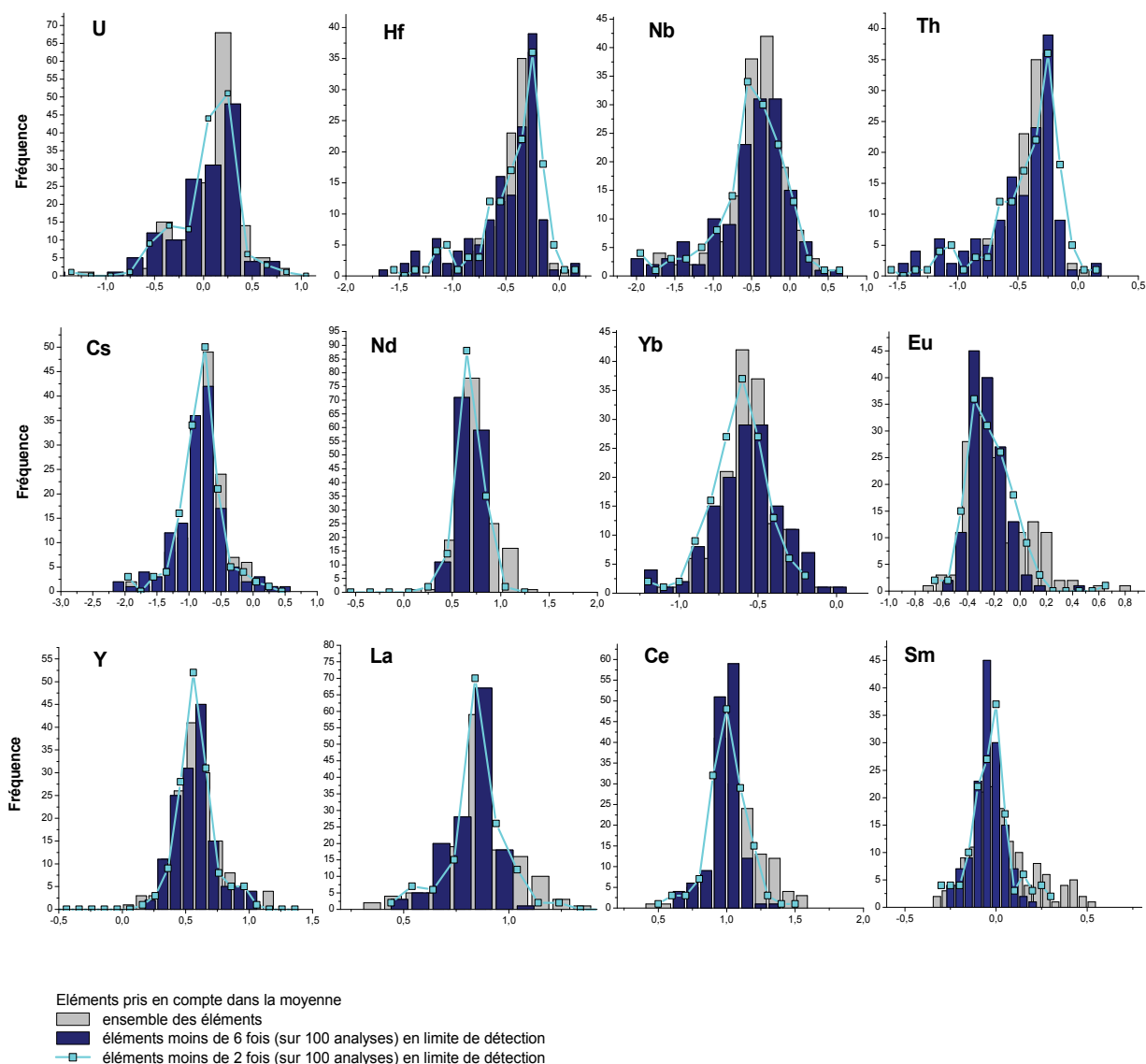
Teneurs élémentaires souvent en limite de détection*	Teneurs élémentaires parfois en limite de détection**	Teneurs élémentaires rarement en limite de détection ***
Nb. Hf. Th	Cs. Nd. Yb. U	Y. La. Ce. Sm. Eu

\* plus de 9% de mesure en limite de détection  
 \*\* entre 3 et 6% de mesures en limite de détection  
 \*\*\* moins de 2% de mesures en limite de détection

Nous avons voulu tester l'influence de la présence d'éléments en limite de détection, dans le calcul de la moyenne  $G(E_i)$ , sur la dispersion des  $X_{ij}$ . Cette influence est illustrée, dans la Figure IV.7, par l'exemple des  $X_{ij}$  des données ariégeoises pour l'ensemble des éléments sélectionnés. Dans cette figure, la distribution en fréquence des valeurs des  $X_{ij}$  est représentée pour trois modes de calcul différents de la moyenne :

- en utilisant la totalité des éléments dans le calcul de la moyenne géométrique
- en éliminant les éléments souvent en limite de détection
- en utilisant uniquement les éléments rarement en limite de détection

La valeur modale, définie ici comme la moyenne, variera en fonction du mode de calcul utilisé. Nous définissons ici la dispersion des  $X_{ij}$  comme l'intervalle compris entre la valeur minimale et maximale.



Eléments considérés dans la moyenne	Nd	Y	La	Ce	Sm	Eu
totalité	1,36	1,11	1,59	1,12	0,89	1,56
moins de 6 fois en limite de détection	1,24	0,94	1,50	0,99	0,62	1,30
moins de 2 fois en limite de détection	0,52	0,77	0,99	0,73	0,45	1,08

Dispersion des  $X_{ij}$ 

**Figure IV.7 – Distribution en fréquence des  $X_{ij}$  des données ariégeoises. Influence de la présence d'éléments en limite de détection dans le calcul de la moyenne. Tableau : quantification de la dispersion des  $X_{ij}$  (intervalle compris entre le minimum et le maximum) en fonction des éléments qui interviennent dans la moyenne, pour les éléments Nd, Y, La, Ce, Sm, Eu**

Dans la figure, on s'aperçoit que pour les éléments Hf, Nb, Th, Cs, Yb et U, c'est-à-dire les éléments le plus souvent en limite de détection, la dispersion des  $X_{ij}$  est proche pour les trois expressions de la moyenne. Pour ces éléments, la présence ou non d'éléments en limite de détection dans la moyenne ne semble donc pas influencer significativement la dispersion des  $X_{ij}$ .

En revanche, pour les éléments Nd, Y, La, Ce, Sm et Eu, plus la moyenne comporte des éléments en limite de détection, plus cette dispersion est significative. Nous avons reporté les valeurs de dispersion qui leur sont associées dans le tableau de la Figure IV.7. Suite à ces observations et afin de limiter les effets de dispersion, nous ne considérerons, par conséquent, dans l'expression de la moyenne que les éléments rarement en limite de détection. :

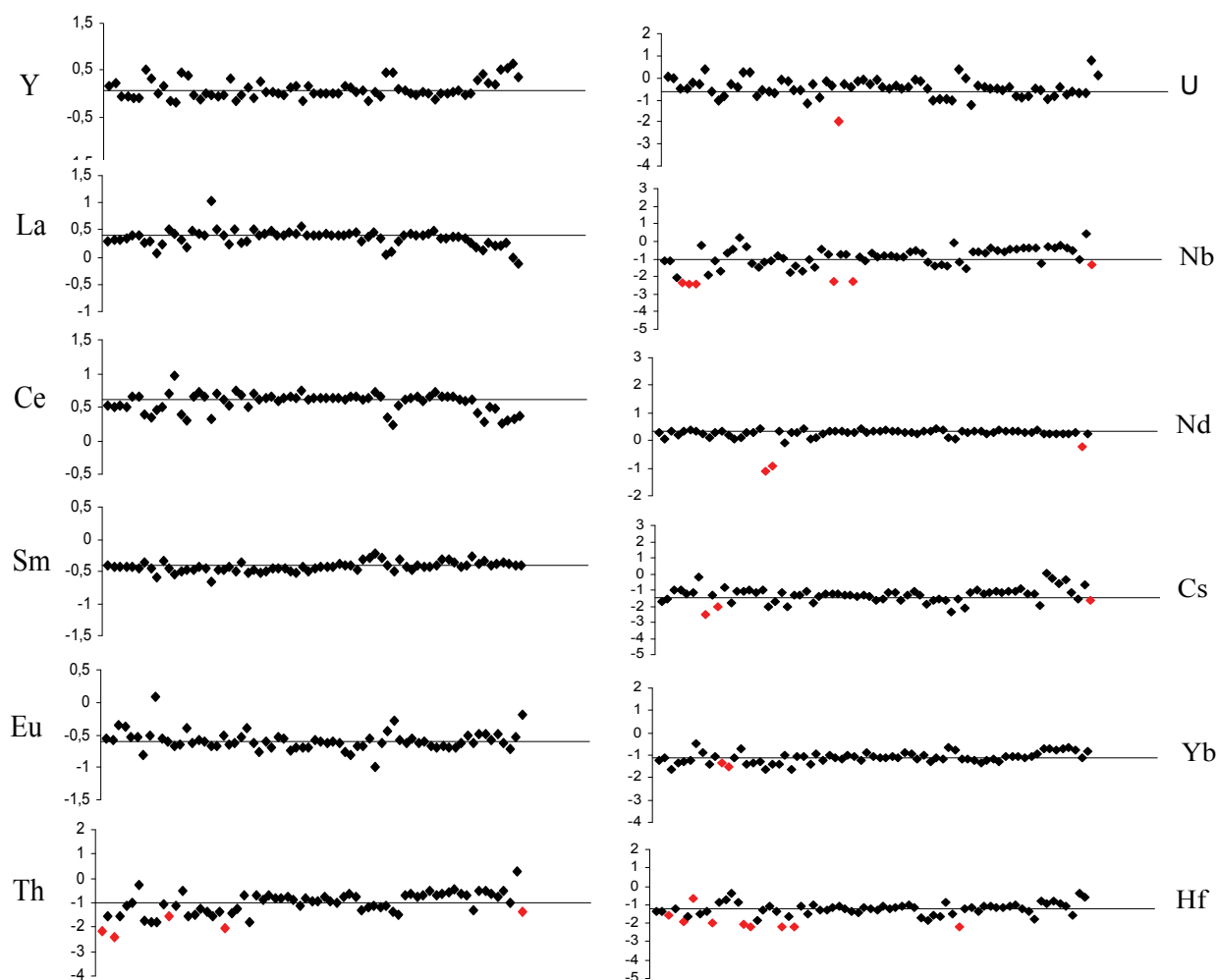
$$\text{Équation IV.5} \quad \log G (E_i) = \frac{1}{5} [\log(Y) + \log(La) + \log(Ce) + \log(Sm) + \log(Eu)]$$

En définitive, nous reportons dans le Tableau IV.4, un bilan des  $X_{ij}$  étudiés et finalement adoptés en tenant compte des considérations précédentes.

**Tableau IV.4 – Bilan des éléments qui interviennent dans l'analyse multivariée. Zone grisée : éléments qui n'interviennent pas dans l'expression de la moyenne**

	Cs	U	Th	Hf	La	Ce	Sm	Eu	Yb	Y	Nb	Nd
<b>Moyenne</b>												

Nous pouvons dès à présent vérifier la constance des  $X_{ij}$  au sein d'un espace sidérurgique pour chaque élément sélectionné. Le test a été effectué sur l'ensemble des données minerais et scories de l'Ariège et la Lombardie. Seuls les résultats de l'Ariège sont ici représentés (Figure IV.8).



**Figure IV.8** – *Constance des  $X_{ij}$  des éléments intervenant dans l'analyse multivariée pour les minerais et scories ariégeois. Losanges rouges :  $X_{ij}$  pour lesquels les teneurs élémentaires sont en limite de détection*

La répartition des  $X_{ij}$  pour chaque élément montre une relative constance des valeurs. On remarque néanmoins que certaines valeurs sont sensiblement éloignées de la valeur moyenne. Elles correspondent en partie aux teneurs élémentaires qui se trouvent en limite de détection (représentées en rouge dans la Figure IV.8). Comme les valeurs en limite de détection ont été estimées à la moitié de la valeur de la limite de détection, une erreur d'évaluation significative peut être induite pour les  $X_{ij}$  correspondants. Ainsi, il est probable que ces erreurs systématiques soient la cause principale de la dispersion plus importante observée pour ces éléments. Néanmoins, on remarque aussi que cet éloignement n'est pas systématique. Certains d'entre eux gardent en effet une valeur très proche de la moyenne.

### II.2.3. Variance

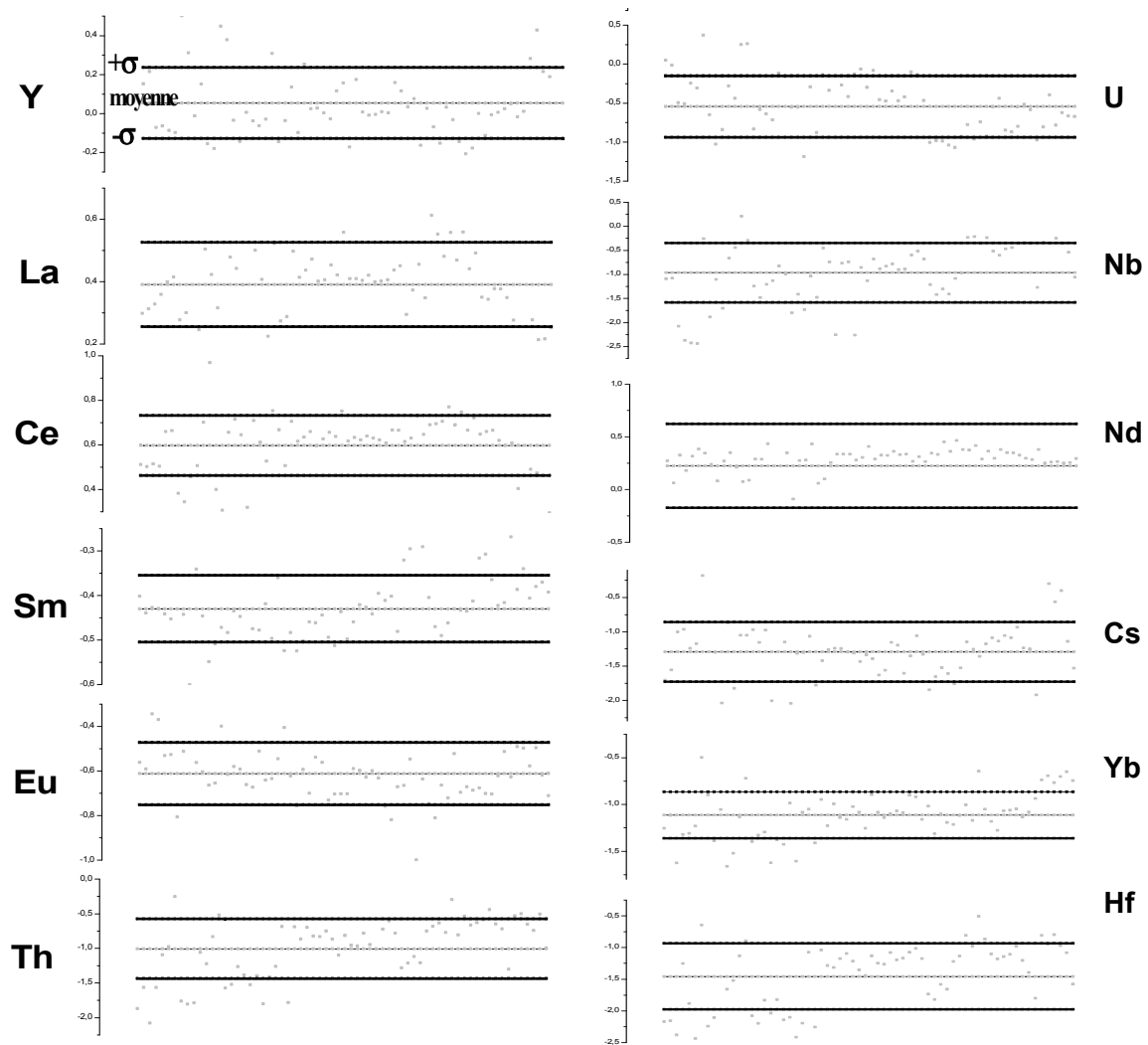
L'utilisation de l'analyse multivariée impose également de considérer la notion de variance. Même si les  $X_{ij}$  sont relativement constants pour un espace sidérurgique, il existe une dispersion inhérente à la variabilité de composition des minerais au sein même de l'espace. Si la variance de certaines variables  $X_{ij}$  est plus importante que pour d'autres  $X_{ij}$ , alors la pondération des variables ne sera pas homogène. Les résultats de l'analyse multivariée s'en trouveront sensiblement modifiés (Baxter, 2003 ; 2008 ; Baxter & Freestone, 2006). Il est par conséquent indispensable de vérifier l'homogénéité de la variance des  $X_{ij}$  au sein d'un groupe de données. La Figure IV.9 représente la dispersion des  $X_{ij}$  pour les éléments intervenant dans l'analyse multivariée et l'écart-type à  $\pm \sigma$  pour chaque échantillon (minerais et scories) pris dans la région ariégeoise. L'échelle du graphique a été volontairement grossie pour mettre en évidence la variance des données. Sur l'ensemble des analyses réalisées, la dispersion des valeurs est relativement homogène pour les éléments Y, La, Ce, Sm, Eu ( $\sigma_{Ce}=0,1 < \sigma < \sigma_Y=0,15$ ). Une variation plus importante se rencontre pour les éléments Cs, Nd, Yb, Th et U à cause de points isolés ( $\sigma_{Yb}=0,21 < \sigma < \sigma_{Cs}=0,39$ ). Les éléments Nb et Hf présentent, quant à eux, un écart-type élevé, supérieur à 0,42 ( $\sigma_{Hf}$ ), ce qui peut sans doute également être relié au nombre de valeurs en limite de détection. Pour les éléments qui ne sont jamais en limite de détection, l'erreur relative sur  $E_{ij}$  est approximativement constante, donc l'erreur absolue sur  $X_{ij}$  est constante. En revanche, pour les éléments aux teneurs basses, et par conséquent souvent en limite de détection, l'erreur absolue sur  $X_{ij}$  est variable d'une mesure à l'autre.

De ce fait, on peut voir que les fluctuations observées ne sont pas homogènes, la variance pour certains éléments étant plus importante. Pour les méthodes d'analyse multivariée non supervisée, il sera donc essentiel de pallier cette relative hétérogénéité en normalisant chaque  $X_{ij}$ <sup>143</sup> pour les mettre à l'échelle. Nous avons choisi de transformer de façon linéaire les  $X_{ij}$  en les divisant par la variance  $s_x$  de chacun des éléments. On raisonnera, par conséquent, sur des  $X_{ij}$  réduits :

Équation IV.6

$$X'_{ij} = \frac{X_{ij}}{s_x}$$

<sup>143</sup> Sur le même principe que la normalisation des données élémentaires  $E_{ij}$  évoquée dans le Chapitre I § III.3, il s'agit de normaliser ici les  $X_{ij}$ .

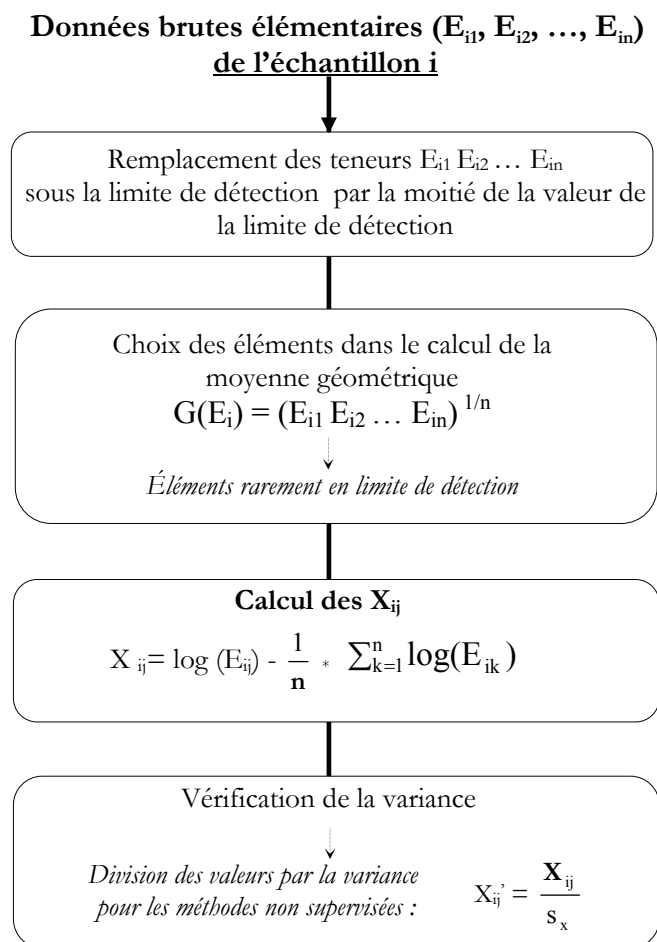


**Figure IV.9 – Dispersion à  $\pm \sigma$  des variables  $X_{ij}$  des éléments intervenant dans l'analyse multivariée pour les minerais et scories ariégeois**

Par ailleurs, rappelons qu'aucun élément majeur n'a été finalement retenu dans le cadre de nos problématiques pour l'approche multivariée. A titre indicatif, il est intéressant de noter qu'un mélange des données des éléments majeurs et traces dans le cadre de cette approche doit être considéré avec prudence en raison d'une hétérogénéité indiscutable de la variance des données.

### II.3. BILAN

Nous proposons de récapituler et résumer les traitements appliqués aux données brutes, précédemment détaillés, dans la Figure IV.10.



**Figure IV.10 – Principe de traitement des données brutes (concentrations élémentaires) mis en place dans ce travail pour l'application de l'analyse multivariée**

Dans ce qui suit, nous allons détailler la méthodologie que nous jugeons être la mieux adaptée pour mener nos études de provenance à partir de ces transformations de données. L'analyse multivariée a pu être réalisée à l'aide du logiciel R dans ce travail.

### III. DÉFINITION DE LA SIGNATURE CHIMIQUE DES ESPACES SIDÉRURGIQUES

Dans cette partie, notre réflexion porte sur la définition et la caractérisation de la signature chimique des espaces sidérurgiques ariégeois et lombard, conditions préalables aux études de provenance.

### III.1. DEFINITION DE L'ECHANTILLONNAGE : LA CHAÎNE OPERATOIRE ET LES SITES ARCHEOLOGIQUES

L'échantillonnage effectué en Ariège et en Lombardie afin d'établir leurs signatures chimiques est fait de minerais (géologiques et archéologiques), scories (liées à un site) et produits ferreux archéologiques dans lesquels sont analysées les inclusions, provenant de différents sites. Ces échantillons correspondant donc aux différents stades de la chaîne opératoire pour les deux espaces.

En revanche, du point de vue des sites archéologiques considérés pour les deux régions, deux approches différentes ont été suivies du fait de leur organisation spécifique au Moyen Âge. Comme cela a été vu dans les Chapitres I et III, le bassin sidérurgique ariégeois – vallée du Couserans, vallée de l'Ariège et pays d'Olmes- était polarisé par la mine de la vallée de Vicdessos, mine du Mont Rancié, principal pôle d'approvisionnement au Moyen Âge. La majorité des minerais échantillonnés sont ainsi des prélèvements de cette mine. D'autres mines existaient cependant dans la zone du Couserans mais étaient de bien plus modestes exploitations. Le corpus ariégeois, tel que nous l'avons défini dans le Chapitre III, représente en première approche trois zones spécifiques :

- celle de l'espace approvisionné en minerai de la vallée du Vicdessos (minerais du Mont Rancié, échantillons du site de Castel-Minier<sup>144</sup> dans le Couserans, échantillons du site de Lercoul<sup>145</sup>),

et à une moindre échelle :

- celle du site de Riverenert<sup>146</sup> dans la vallée du Couserans,
- celle du site de Savignac-les-Ormeaux<sup>147</sup> dans la vallée de l'Ariège.

Ainsi, il n'est pas pertinent de raisonner en termes de vallées pour le bassin ariégeois, mais plutôt de bassins approvisionnés par un minerai spécifique. Il sera intéressant d'essayer de distinguer la spécificité de signature pour ces différents domaines.

Pour la Lombardie, à la différence de l'espace ariégeois, les vallées bergamasques ne semblent pas s'être approvisionnées à une mine unique<sup>148</sup>. Les sites de production des vallées étaient alimentés par les ressources minières de leur propre vallée ou celles voisines<sup>149</sup>. La répartition des gisements des minerais manganésifères échantillonnés est donc plus étendue que pour

<sup>144</sup> Site qui d'après l'histoire et l'Archéologie était approvisionné en minerai du Mont Rancié.

<sup>145</sup> Rappelons que le site de Lercoul est un site antique du Vicdessos. Le minerai utilisé provient soit de petites minières de Lercoul, soit de la partie supérieure de la mine de Rancié.

<sup>146</sup> Le site de production de Riverenert est établi à proximité des mines de fer associées au même site. On sait donc que le minerai utilisé à Riverenert ne provient pas de la mine du Rancié.

<sup>147</sup> Site fouillé par L. Grimbart (I.N.R.A.P.).

<sup>148</sup> Cf. Chapitre I § IV.4.

<sup>149</sup> Par exemple, les mines de Monte Sasso semblent alimenter le site de Bordogna (Valbrembana), les mines de la valle di Scalve, le site de Schilpario et les mines de Piazzalunga, les sites du Val Gabbia.



l'espace ariégeois<sup>150</sup>. Le corpus lombard décrit ainsi plusieurs vallées : la Valle di Scalve (échantillons du site de Schilpario, minerais des mines situées à proximité du site, minerais des mines de Stendata et Gaffione), le Val Gabbia (échantillons du site de Val Gabbia II, minerais de Piazzalunga), Valbondine et le Val Mora. Les deux seuls sites archéologiques disponibles dans cette zone sont donc les sites de Schilpario et du Val Gabbia II.

Se pose alors la question de l'évolution de la signature chimique des espaces sidérurgiques en fonction des deux paramètres qui viennent d'être exposés : la place de l'échantillon dans la chaîne opératoire et la localisation géographique des sites de différentes zones de production. L'objectif des deux paragraphes suivants est d'étudier l'influence de ces deux paramètres sur les signatures chimiques, c'est-à-dire sur la variation des  $X_{ij}$ .

Dans ce but, nous avons considéré par analyse multivariée le comportement des différents types d'échantillons de chaque corpus. Dans le présent travail, le nombre de chaque type d'échantillons qui définit l'espace ariégeois est de 31 pour les minerais, 42 pour les scories et 8 pour les demi-produits contenant des inclusions. Pour la Lombardie, les minerais sont au nombre de 28, les scories 16 et 1 seul produit (voir les tableaux de l'Annexe R). En tenant compte de l'objectif poursuivi, c'est-à-dire la comparaison des types d'échantillons dans chaque corpus et du nombre de données disponibles, l'utilisation de l'analyse statistique par classification hiérarchisée, largement appliquée en archéologie, s'avère être la plus pertinente (Baxter, 1994 ; Shennan, 1997 ; Gordon, 1999). Même si le nombre de données pour la Lombardie est deux fois moins élevé que pour l'Ariège, la classification hiérarchisée nous permet de pallier cette lacune. Pour obtenir des résultats significatifs, d'autres méthodes statistiques demanderaient une densité minimale des données, non atteinte ici. Ce qui n'est pas le cas pour la classification hiérarchisée.

La classification hiérarchisée étant une méthode d'analyse non supervisée, rappelons que nous raisonnons par conséquent sur les  $X_{ij}$  normalisés. Pour cette étude, cette méthode mesurera les dissimilarités des valeurs des  $X_{ij}$  et créera des groupes d'échantillons analogues du point de vue des compositions élémentaires. Les résultats seront présentés sous forme de dendrogramme pour illustrer l'arrangement des groupes. Nous avons vu dans le Chapitre I (§ III.1) que plusieurs algorithmes peuvent être utilisés pour la construction du dendrogramme et qu'il existe donc plusieurs manières pour calculer la distance entre les groupes. Il n'y a donc pas de représentation unique de celui-ci. Dans le logiciel R, la construction de l'arbre hiérarchique est ascendante et l'algorithme utilisé est l'algorithme « complete link » pour le calcul des distances entre les groupes: la distance entre deux groupes est donnée par celles entre les échantillons les plus éloignés dans le groupe résultant, ce qui est la définition même du diamètre de la sphère à utiliser pour englober l'ensemble des points des deux groupes.

---

<sup>150</sup> Cf. Chapitre III § II.1.

Plus la distance euclidienne sera élevée, moins les  $X_{ij}$  des échantillons auront des valeurs proches. Pour ne pas amplifier l'influence des objets archéologiques par rapport aux minerais et scories dans la signature chimique, nous avons considéré une moyenne inclusionnaire par objet<sup>151</sup>.

### III.2. INFLUENCE DU TYPE D'ECHANTILLON (PLACE DANS LA CHAÎNE OPERATOIRE)

Dans un premier temps, nous évaluerons l'influence de la place de l'échantillon dans la chaîne opératoire sur la dispersion des  $X_{ij}$ , c'est-à-dire sur celle des signatures chimiques sidérurgiques. La Figure IV.11 représente le dendrogramme obtenu pour l'Ariège, et la Figure IV.12 celui de la Lombardie. L'indice des distances euclidiennes est représenté sur l'axe des ordonnées. Une description générale de chaque dendrogramme relative au type d'échantillons sera effectuée avant de conclure quant à l'influence de chaque type sur la dispersion de la signature chimique.

Considérons le dendrogramme obtenu pour l'Ariège (Figure IV.11). Le nombre de groupes qu'il est possible de former est ici arbitraire. Il est donc nécessaire de disposer d'un critère pour choisir le seuil à partir duquel l'arbre hiérarchique sera découpé en groupes. L'origine des échantillons est connue. La partition que nous choisissons de former repose sur ce fait, c'est-à-dire que si des échantillons issus du même site appartiennent à des branches distinctes alors il ne sera pas possible d'identifier des groupes différents. Au vu des résultats, un groupe principal et homogène du point de vue de l'origine des échantillons se forme dans le dendrogramme (branche 5 : origine site de Castel-Minier majoritairement). Le niveau de discrimination le plus élevé pour les échantillons qui lui appartiennent a un indice de l'ordre de 6,5. Nous ne distinguerons donc pas les branches d'indice inférieur. Nous choisissons comme seuil pour découper l'arbre en groupes, le niveau d'indice qui est directement supérieur.

Suivant ce critère six groupes se distinguent : un groupe de minerais et un isolat de minerai (rouge n°1 et orange n°3a), un groupe constitué de scories et de minerais (marron n°3b), deux groupes de minerais (violet et gris n°6b, bleu n°6a), et enfin un groupe mixte constitué de scories, de demi-produits et de minerais (noir n°5). Nous commencerons par décrire ce dernier groupe, le plus important, et pour lequel le niveau de discrimination entre les échantillons est très faible.

<sup>151</sup> Rappelons qu'il s'agit d'une moyenne obtenue pour une quinzaine d'inclusions analysées par objet. Pour le cas des inclusions, seules les teneurs qui ne sont pas en limite de détection ont été prises en compte dans la moyenne.

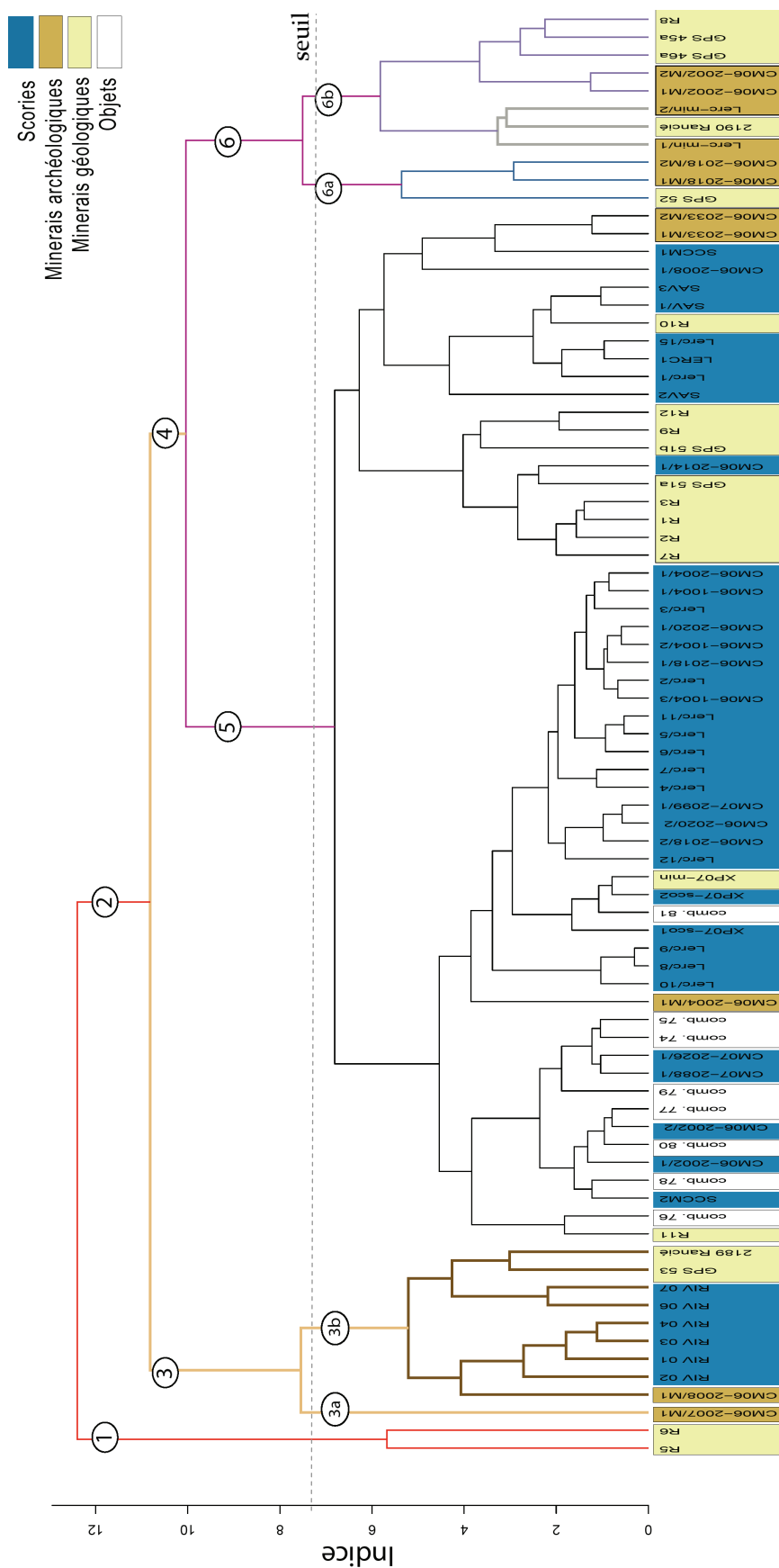


Figure IV.11 – Classification hiérarchisée des variables  $X_{ij}'$  obtenues sur les données de l'Ariège. Mise en évidence de l'influence du type d'échantillons sur la variation des  $X_{ij}'$

- Pour le groupe dominant n°5 (noir), il est important de noter que les teneurs en éléments traces de ces échantillons ne sont que très rarement en limite de détection. Seuls les minerais GPS 51a et GPS 51b ont trois éléments en limite de détection et le minerai R12 une teneur en hafnium en limite de détection. Ce groupe composite est constitué d'échantillons correspondant aux différents stades de la chaîne opératoire. De plus, le fait qu'il se forme dans le bas du dendrogramme laisse penser qu'il n'est pas possible de mettre en évidence de fortes différences entre les échantillons du point de vue de leur composition élémentaire. Ce groupe est donc relativement homogène et semble montrer que le type d'échantillons ne fait pas significativement évoluer la variation des  $X_{ij}$  et donc la signature chimique de l'espace considéré. Par ailleurs, les échantillons des scories d'un site se retrouvent mélangés à ceux des inclusions des demi-produits du même site. Il est important de noter que ce groupe ne contient que des observations éloignées des limites de détection. Nous verrons dans les groupes suivants que, lorsque cette condition n'est pas respectée, la dispersion est plus élevée.

De la même manière, les échantillons du groupe n°3b (marron), ne présentent que très peu de teneurs en limite de détection, à l'exception du minerai GPS 53 pour lequel trois éléments se situent sous la limite de détection. Ce groupe est formé principalement de scories, mais comprend aussi quelques minerais. Comme pour le groupe précédent, l'association des minerais et des scories au sein d'un même groupe semble montrer que la place de l'échantillon dans la chaîne opératoire ne joue pas de rôle fondamental dans la dispersion de la signature ariégeoise. Ce groupe légèrement différent du précédent car plus éloigné dans l'espace multivarié semble refléter une légère variation de la signature chimique de l'espace sidérurgique ariégeois. Nous verrons, dans le paragraphe qui suit, que l'origine de cette variation est de nature géographique.

- Les groupes suivants augmentent encore un peu plus la dispersion de la signature chimique de l'Ariège. Ces groupes sont exclusivement formés par des échantillons de minerai (groupes rouge n°1, orange n°3a, bleu n°6a et magenta n°6b). Le Tableau IV.5 montre les teneurs élémentaires dosées pour ces échantillons.

**Tableau IV.5 – Teneurs des éléments sélectionnés pour l'approche multivariée associées aux échantillons appartenant aux groupes de minerais les plus éloignés par rapport au groupe principal pour l'Ariège. Teneurs exprimées en ppm**

échantillons	groupe	Y	Nb	Cs	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Yb	Hf	Th	U
R5	1	5,00	0,40	0,05	60,01	11,40	<i>lod</i>	1,19	1,19	0,13	<i>lod</i>	0,23	1,05
R6		2,90	0,50	0,06	10,57	17,10	<i>lod</i>	1,12	0,71	0,14	<i>lod</i>	0,10	2,56
CM06-2007/M1	3a	2,94	2,03	0,15	0,70	1,44	<i>lod</i>	0,27	0,2	<i>lod</i>	<i>lod</i>	1,30	4,56
CM06-2002/M1	6b	10,48	0,60	0,15	14,64	23,98	13,76	2,92	2,02	0,41	<i>lod</i>	<i>lod</i>	8,31
CM06-2002/M2		11,80	0,60	0,20	14,77	22,90	8,30	2,62	1,85	0,55	<i>lod</i>	0,20	6,98
GPS45a		17,90	0,11	<i>lod</i>	17,49	19,34	15,14	3,16	2,69	1,11	<i>lod</i>	<i>lod</i>	1,96
GPS46a		43,30	0,60	0,28	53,90	98,30	56,80	13,95	8,36	2,70	<i>lod</i>	0,50	4,40
R8		12,80	0,10	0,06	10,56	21,20	5,10	2,40	1,44	0,65	<i>lod</i>	<i>lod</i>	1,75
Lerc-min/1		6,32	1,85	<i>lod</i>	2,43	4,74	2,85	0,87	0,81	0,46	<i>lod</i>	<i>lod</i>	4,94
2190Rancié		2,51	<i>lod</i>	<i>lod</i>	0,87	2,61	2,06	0,46	0,75	0,18	<i>lod</i>	<i>lod</i>	1,42
Lerc-min/2	6a	25,96	0,66	0,26	11,75	16,42	11,19	3,07	5,04	1,53	<i>lod</i>	0,42	8,68
CM06-2018/M2		10,1	<i>lod</i>	1,27	26,8	37,5	17,8	4,37	5,02	0,56	0,66	0,32	3,65
CM06-2018/M1		10,13	0,10	1,18	25,40	39,04	25,24	4,46	5,41	0,28	<i>lod</i>	<i>lod</i>	3,82
GPS 52		6,20	0,50	0,32	7,70	18,20	7,70	1,60	7,59	0,26	<i>lod</i>	<i>lod</i>	0,60

• On peut observer un point commun entre ces différents groupes : la présence d'un nombre plus important d'éléments en limite de détection pris en compte pour le calcul des  $X_{ij}$ . Pour le groupe d'échantillons pour lesquels les  $X_{ij}$  sont les plus éloignés par rapport au groupe principal n°5 (noir), correspondant aux minerais géologiques R5 et R6 (branche rouge, n°1), les éléments Nd et Hf sont en limite de détection. Le deuxième groupe le plus éloigné (orange n°3a) est un isolat correspondant à un minerai archéologique CM06-2007/M1 présentant un nombre important de données en limite de détection (Nd, Yb et Hf). Ensuite, les minerais formant le groupe n°6 (magenta) se subdivisent en trois sous groupes (violet, bleu et gris). En plus des autres valeurs des  $X_{ij}$ , une teneur en limite de détection pour l'élément hafnium et de faibles teneurs en thorium rassemblent les minerais du groupe violet n°6b. Les minerais du groupe bleu, se différencient également par des teneurs en limite de détection pour les éléments, hafnium et thorium. Le sous groupe de minerais gris se distingue, quant à lui, par des faibles teneurs en césium, hafnium et thorium.

Ces derniers groupes se distinguent donc tous par le fait qu'ils présentent un nombre beaucoup plus significatif d'éléments sous la limite de détection par rapport aux groupes composites (fréquences des limites de détection en moyenne 17% contre 1,6%). Il a été vu dans le § II.2.2 que les teneurs en limite de détection sont modélisées par une valeur seuil dans cette analyse multivariée<sup>152</sup> ce qui pourrait avoir tendance à introduire des erreurs d'estimation importantes dans les distances euclidiennes et donc à augmenter la variabilité des  $X_{ij}$ . Néanmoins, les

<sup>152</sup> Elles sont estimées à la moitié de la valeur de la limite de détection.

données demeurent informatives et caractéristiques de ces minerais quand elles sont comparées à d'autres espaces sidérurgiques. Elles revêtent d'autant plus d'importance si les scories correspondant à ces minerais n'ont pas été retrouvées. En effet, les basses teneurs en ces éléments pourraient être spécifiques d'une variation de l'héritage chimique pour l'espace ariégeois.

Il est donc possible de considérer des groupes constitués exclusivement d'échantillons avec certains éléments en limite de détection comme c'est souvent le cas pour les minerais. Ainsi, si la définition de la signature est donnée par les groupes mixtes (minerais, scories et inclusions dans les objets), elle peut être élargie avec prudence aux groupes composés exclusivement de minerais. Ce point sera discuté plus en détail ultérieurement.

A présent, procédons au même type de description pour le dendrogramme obtenu sur les données lombardes (Figure IV.12). Le critère de choix du seuil pour découper l'arbre en groupes est identique à celui de l'Ariège. Les résultats du dendrogramme mettent en évidence un groupe important (n°7a -marron), créé à partir de scories et de minerais en partie mis au jour sur le site de Schilpario, ainsi que du seul produit retrouvé sur le site. Nous ne discriminerons donc pas les branches qui constituent ce groupe dont l'indice de discrimination le plus élevé est de l'ordre de 4,5. Le seuil choisi aura donc un indice supérieur.

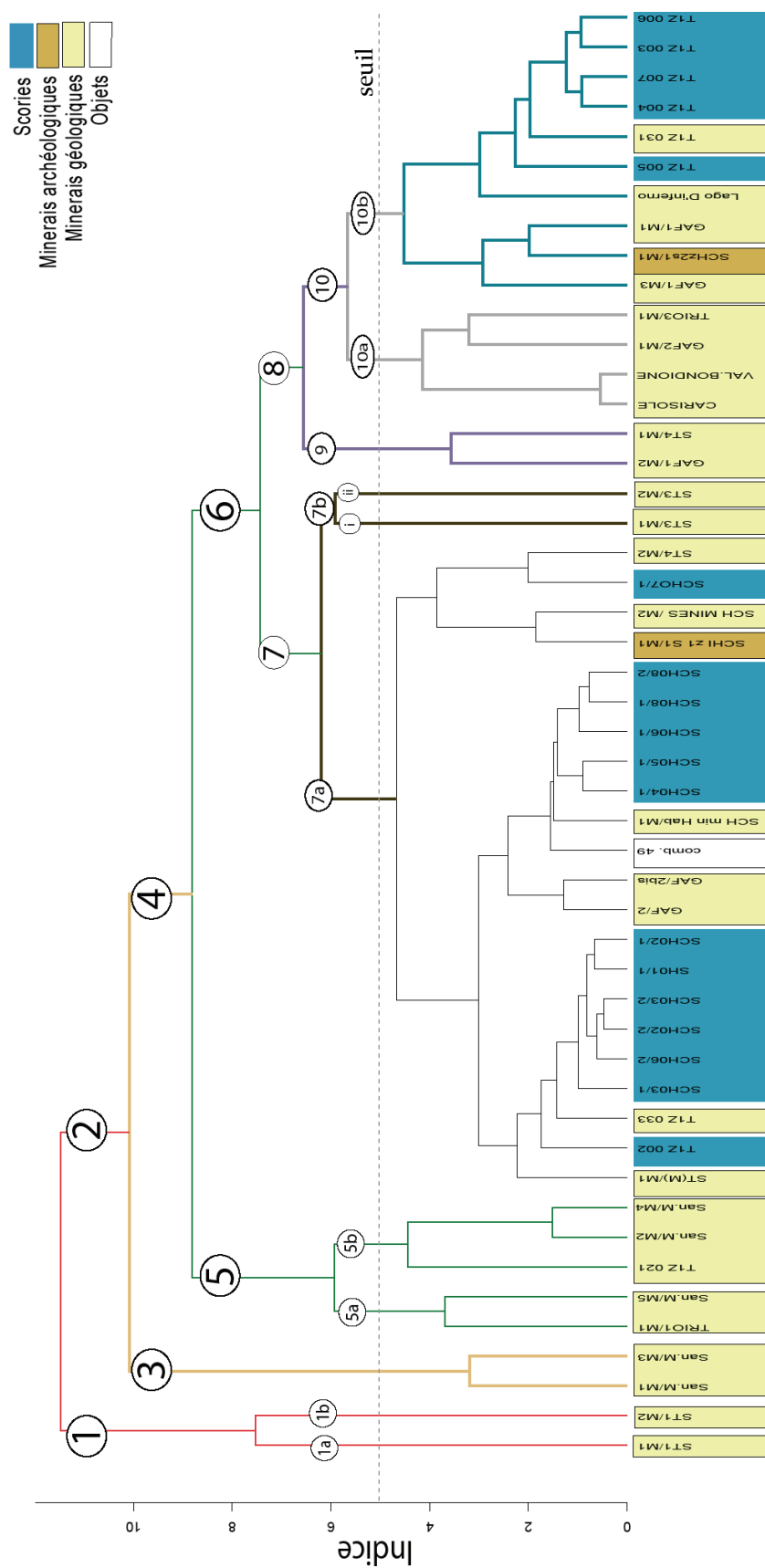


Figure IV.12 – Classification hiérarchisée des variables  $X_{ij}'$  obtenues sur les données de la Lombardie. Mise en évidence de l'influence du type d'échantillons sur la variation des  $X_{ij}'$

La plupart des échantillons constituant le groupe n°7a (marron) ont, en majorité, des teneurs en éléments traces quantifiables. Comme pour le cas ariégeois, le mélange d'échantillons correspondant aux différents stades de la chaîne opératoire au sein d'un même groupe montre que le type d'échantillons ne semble pas influencer sur la variation des  $X_{ij}$  lombards. Un autre groupe, pour lequel l'héritage chimique est bien caractérisé car peu d'échantillons ont des teneurs en limite de détection, se différencie du précédent (bleu n°10b). Il est formé à partir de minerais et de scories principalement issus du même site archéologique, confortant les remarques précédemment apportées. Ainsi, comme pour le cas ariégeois, la formation de groupes composites (minerais, scories et inclusions dans les objets) confirme que la place de l'échantillon dans la chaîne opératoire n'influence pas significativement la variation des  $X_{ij}$ . Ensuite, des minerais pour lesquels la majorité des éléments ont été quantifiés, forment un groupe qui se distingue des autres (gris n°10a). Toutefois, les minerais du Valbondione et du Carisola ont des teneurs en limite de détection pour le césium.

- Les groupes restants favorisent également la dispersion de la signature chimique. Ils s'apparentent uniquement à des groupes de minerais (n°1a et 1b rouge, n°3 orange, n°5a et 5b vert, n°7bi et 7bii marron et n°9 violet). Une description de ces groupes est effectuée en comparant les teneurs élémentaires des échantillons qui les constituent. Ces teneurs en éléments traces sont réunies dans le Tableau IV.6.

**Tableau IV.6 – Teneurs des éléments sélectionnés pour l'approche multivariée associées aux échantillons appartenant aux groupes les plus éloignés pour la Lombardie. Teneurs exprimées en ppm**

échantillons	groupe	Y	Nb	Cs	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Yb	Hf	Th	U
ST1/M1	1a	<i>lod</i>	<i>lod</i>	0,55	1,56	2,93	<i>lod</i>	1,47	0,99	0,30	0,17	0,46	0,54
ST1/M2	1b	<i>lod</i>	<i>lod</i>	0,54	0,30	0,31	2,96	1,24	0,30	2,54	2,12	<i>lod</i>	3,35
San.M/M3	3	9,71	1,48	1,56	0,30	1,21	2,55	1,06	0,12	0,42	<i>lod</i>	0,06	<i>lod</i>
San.M/M1	3	5,94	5,04	1,12	0,17	1,15	1,40	0,50	<i>lod</i>	0,21	<i>lod</i>	0,10	0,07
TRIO1/M1	5a	3,39	0,32	<i>lod</i>	1,67	2,71	1,56	0,63	3,83	0,24	<i>lod</i>	0,13	<i>lod</i>
San.M/M5	5a	10,353	0,257	<i>lod</i>	1,805	4,22	4,405	2,58	2,96	1,658	0,797	0,726	0,681
San.M/M2	5b	9,05	<i>lod</i>	0,23	0,64	1,62	<i>lod</i>	1,11	0,45	0,64	0,40	0,09	0,17
San.M/M4	5b	9,71	<i>lod</i>	0,23	0,55	1,48	<i>lod</i>	1,97	0,72	1,05	<i>lod</i>	<i>lod</i>	0,3
T1Z 021	5b	16,00	0,90	0,34	1,60	4,50	5,80	4,93	3,71	3,45	<i>lod</i>	<i>lod</i>	3,50
ST3/M1	7bi	4,45	3,31	2,918	1,326	3,279	1,603	0,40	0,20	0,50	<i>lod</i>	0,71	16,18
ST3/M2	7bii	4,45	<i>lod</i>	0,86	4,26	12	<i>lod</i>	0,60	0,45	0,39	0,42	0,874	16,10
GAF1/M2	9	5,44	2,43	0,87	1,67	3,97	<i>lod</i>	1,2	0,26	0,50	<i>lod</i>	3,68	<i>lod</i>
ST4/M1	9	5,85	2,34	1,33	1,881	6,68	1,36	1,07	1,23	0,50	<i>lod</i>	4,13	<i>lod</i>

- Les groupes de minerais n°1a et 1b (rouge), qui présentent les  $X_{ij}$  les plus isolés du groupe principal (n°7a), se distinguent par des teneurs en limite de détection en yttrium et



niobium. Le groupe de minerais suivant, n°3 (orange), a comme spécificité d'avoir de faibles concentrations en Eu, Hf et U. Les autres éléments sont généralement détectables. Le groupe n°5a (vert) est, quant à lui, isolé par des teneurs en césium en limite de détection tandis que le groupe n°5b est éloigné des autres car les concentrations en Nb, Nd, Hf et Th sont faibles ou non détectées. Le groupe n°9 (violet) est formé apparemment en raison de pauvres teneurs en Hf et U. Certes, ces observations mettent en évidence le constat selon lequel la formation de ces groupes de minerais a été réalisée en fonction de caractéristiques communes élémentaires. Néanmoins, le fait qu'ils soient plus dispersés par rapport aux échantillons inclus dans le groupe principal (n°7a) reflète aussi certainement le fait que plusieurs éléments se trouvent sous la limite de détection, comme nous avons pu l'observer pour le cas ariégeois.

Pour la Lombardie, la variation de la signature chimique est également influencée non seulement par des groupes composites reflétant fidèlement une partie de la signature chimique des Alpes lombardes mais aussi par la présence de groupes de minerais dont les distances euclidiennes contiennent vraisemblablement des erreurs d'estimation.

A partir de ces considérations, nous pouvons évaluer l'influence du choix du type d'échantillons sur l'évolution de la signature chimique des espaces sidérurgiques étudiés :

- **Place de l'échantillon dans la chaîne opératoire** : les groupes pour lesquels les distances euclidiennes des échantillons ont été précisément calculées, sont composés de minerais, scories et demi-produits. Le mélange de ces différents types d'échantillons, formant des groupes dans le bas du dendrogramme, montre qu'il existe une homogénéité des  $X_{ij}$  pour l'ensemble de ces échantillons. Ceci prouve que la place de l'individu dans la chaîne opératoire ne joue pas de rôle fondamental sur la variation de la signature chimique. Par ailleurs, les demi-produits ne font pas évoluer la signature chimique, si tant est que les scories d'une même zone sidérurgique ont été examinées. Ils participent donc également à la caractérisation de la signature. Ils permettent surtout, associés aux scories, d'augmenter la densité du nombre de données, facteur non négligeable lorsque l'on est amené à utiliser une approche statistique.
- **Influence des minerais** : les groupes formés uniquement de minerais ont généralement des  $X_{ij}$  plus dispersés par rapport aux groupes composites. Ceci révèle que l'élargissement du domaine de définition des signatures chimiques ariégeoise et lombarde est principalement influencé par ce type d'échantillons. Nous avons vu que les minerais sont regroupés selon des caractéristiques élémentaires communes. Pour certains, les  $X_{ij}$  ont été exactement évalués, les teneurs étant rarement en limite de détection (comme le montre l'exemple du groupe gris n°10a pour le dendrogramme lombard). Dans la mesure où chaque minerai possède une signature physico-chimique qui lui est spécifique, il est nécessaire de garder ces derniers minerais dans les corpus car aucune scorie issue de leur réduction ne fait partie du corpus. Pour les autres, qui constituent la majorité des cas, les distances

euclidiennes pourraient avoir été pauvrement estimées en raison de teneurs en limite de détection. Ces distances peuvent néanmoins être informatives et pourraient être caractéristiques d'une variation de la signature chimique. Il peut donc également sembler dangereux d'exclure ces minerais du corpus.

- Une obtention de la signature chimique serait rendue possible par l'analyse des scories produites expérimentalement à partir des minerais dont certains éléments traces sont en limite de détection. Le passage majoritaire des éléments traces dans la scorie permettrait de remédier aux problèmes de détection et ainsi, d'obtenir les valeurs précises des  $X_{ij}$  des minerais. Ainsi, dans les zones sidérurgiques où un grand nombre de scories ont été retrouvées et pour lesquelles nous pouvons penser qu'elles suffisent à définir correctement la variabilité de l'espace sidérurgique, cette stratégie pourra être adoptée. Ce n'est malheureusement pas le cas dans le cadre de notre travail, et ce particulièrement pour la Lombardie où seuls deux sites archéologiques ont fourni des scories à étudier et pour laquelle de nombreux minerais ont été prélevés. Afin de tenir compte de cette spécificité, nous avons choisi d'associer des groupes de minerais non liés à des scories aux corpus ariégeois et lombard, au risque d'élargir davantage le domaine de définition des signatures chimiques. Une alternative future serait de considérer les erreurs associées aux  $X_{ij}$  de chaque échantillon.

### III.3. INFLUENCE DE L'ORIGINE GEOGRAPHIQUE DES SITES ARCHEOLOGIQUES

Nous allons à présent évaluer l'influence de l'origine des échantillons de différents sites archéologiques sur la variation des  $X_{ij}$ . Il a été décidé de garder la totalité des échantillons précédemment inclus dans les corpus ariégeois et lombard pour montrer l'évolution des signatures en fonction des sites. Dans la Figure IV.13 est représenté le dendrogramme obtenu pour l'Ariège. Des codes couleurs ont été utilisés pour mettre en évidence l'origine archéologique de chaque échantillon. Seuls les minerais géologiques n'ont donc pas été colorisés.

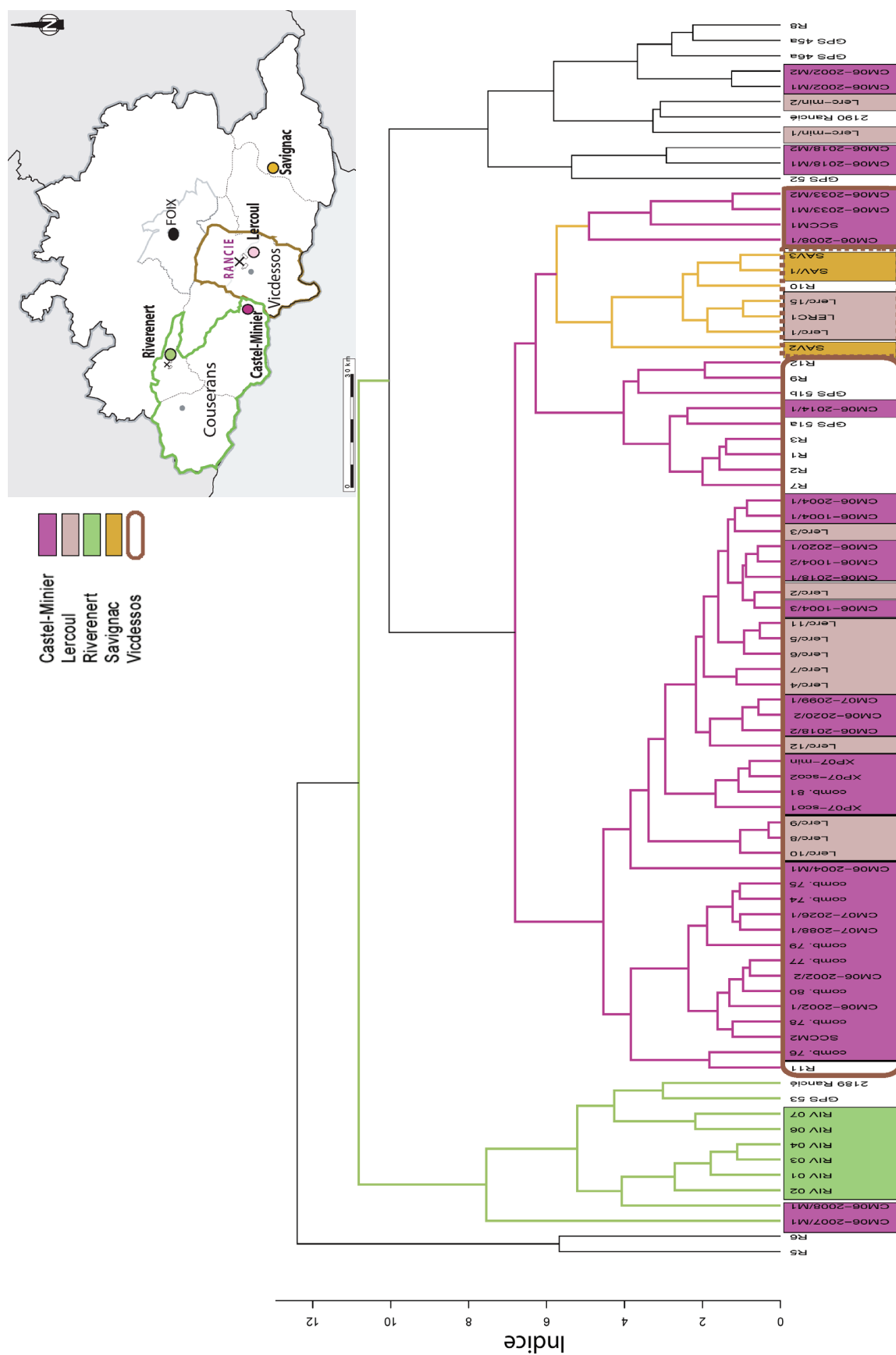


Figure IV.13 – Classification hiérarchisée des variables  $X_{ij}'$  obtenues sur les données de l'Ariège. Mise en évidence de l'influence de l'origine archéologique et géographique des échantillons sur la variation des  $X_{ij}'$

Dans une première approche, la classification obtenue permet de mettre en évidence une structuration significative selon l'origine archéologique des échantillons des différents sites étudiés : Castel-Minier et Lercoul (groupe violet-rose), Savignac (groupe orange) et Riverenert (groupe vert).

- Les échantillons du site de Castel-Minier (minerais archéologiques, scories, demi-produits) et ceux du site de Lercoul, forment le groupe le plus important, représenté par l'ensemble des branches violettes. Seules deux scories du site de Lercoul et quelques minerais du site de Castel-Minier n'intègrent pas ce groupe, présentant des  $X_{ij}$  plus éloignés<sup>153</sup>. La classification hiérarchisée ne permet pas de distinguer entre eux les échantillons de ces deux sites archéologiques. Ainsi, cet héritage chimique identique peut être mis en relation avec un approvisionnement commun en minerai de la mine de Rancié pour les deux sites<sup>154</sup>, comme nous le verrons dans la partie discussion. Ces échantillons de ce groupe définissent donc la signature du minerai du Rancié.
- Les scories de Savignac ne sont pas différenciables des échantillons précédents<sup>155</sup> (branches orangées) et sont incluses dans le même groupe. Ceci témoignerait d'une signature identique aux échantillons précédents, ce qui semble vérifier, par ailleurs, que le site de Savignac était approvisionné en minerai du Rancié comme le supposent les archéologues (Grimbert, 2006). Les échantillons du site de Savignac participeraient également à caractériser l'héritage chimique du minerai de la mine de Rancié.
- Enfin, les scories du site archéologique de Riverenert, situé dans la vallée du Couserans, sont regroupées dans l'un des groupes les plus espacés du groupe principal (branches vertes). L'héritage chimique de ces scories est donc différent de celui de la vallée du Vicdessos (mine de Rancié)<sup>156</sup>. Rappelons que les fourneaux de ce site de production réduisaient le minerai extrait de mines voisines. La signature chimique de ce groupe s'apparente donc plus à celle des mines de Riverenert (Couserans). Ces échantillons contribuent ainsi à une variation de la signature chimique ariégeoise.

Pour la Lombardie, le dendrogramme associé avec ses codes couleurs, est présenté dans la Figure IV.14.

<sup>153</sup> Cependant, ces échantillons ont plusieurs éléments en limite de détection et il a été vu que les distances euclidiennes des  $X_{ij}$  peuvent alors être faiblement estimées.

<sup>154</sup> Rappelons qu'en 1348, un traité rapproche le Comté de Foix et la vicomté du Couserans en organisant un échange entre le charbon de bois du Couserans et le minerai de la vallée du Vicdessos (Verna, 2001).

<sup>155</sup> Nous avons vu qu'aucune teneur en éléments traces dans les scories ne se trouvaient en limite de détection. Les valeurs des  $X_{ij}$  sont donc représentatives de l'héritage chimique des minerais employés pour l'obtention de ces scories.

<sup>156</sup> Dans la mesure où aucune scorie produite à partir d'un minerai du Mont Rancié ne se trouve dans ce groupe.

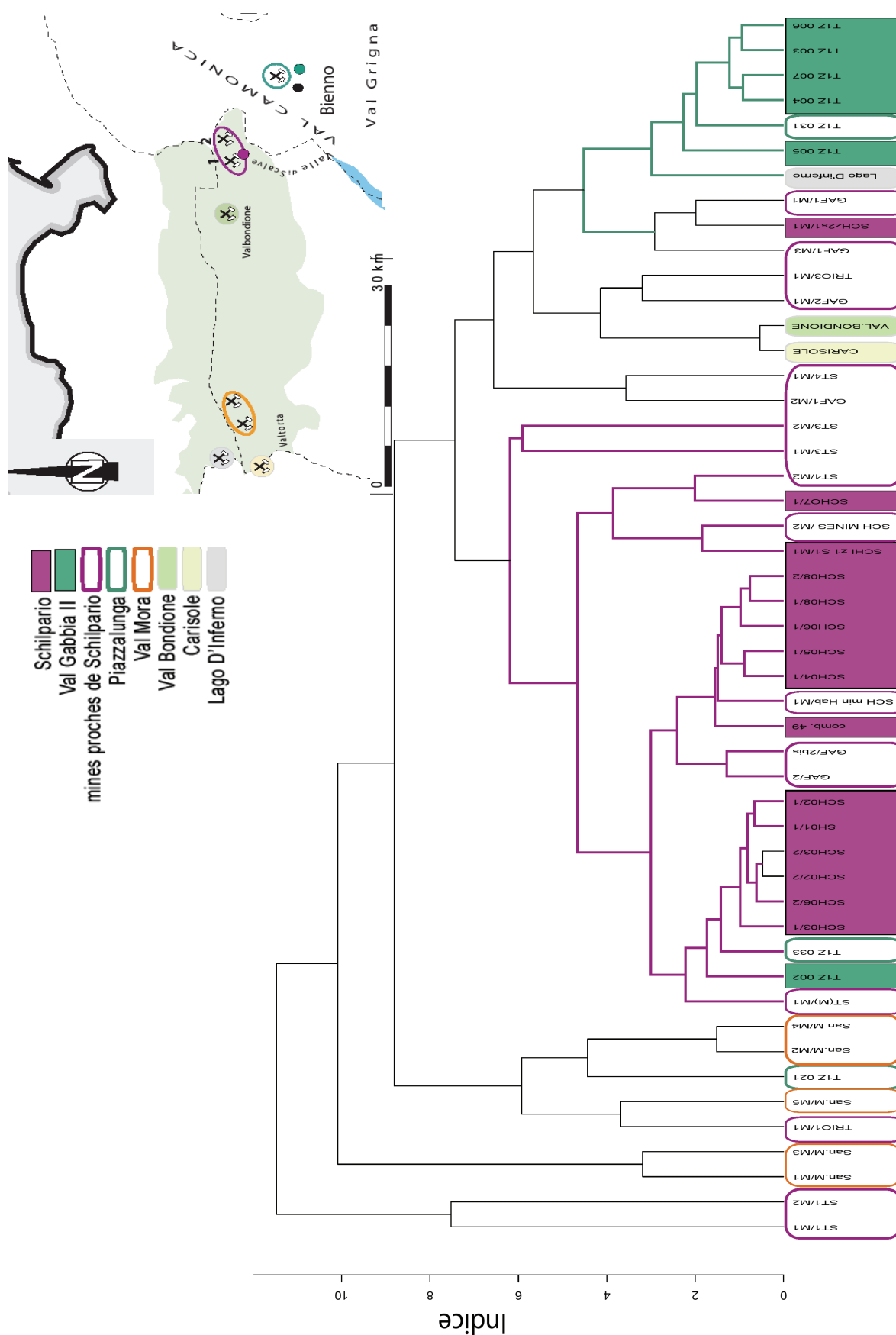


Figure IV.14 – Classification hiérarchisée des variables  $X_{ij}'$  obtenues sur les données de la Lombardie. Mise en évidence de l'influence de l'origine archéologique et géographique des échantillons sur la variation des  $X_{ij}'$

En Lombardie, les scories analysées proviennent de deux sites archéologiques (Schilpario et Val Gabbia II). Nous pouvons remarquer que les scories et les quelques minerais archéologiques issus de ces deux sites se subdivisent globalement en deux groupes principaux, le premier étant symbolisé par les branches violettes, le second par les branches vertes. La structuration de ces groupes se fait selon l'origine archéologique des scories. Ainsi, les échantillons constitutifs du groupe le plus important (violet), sont principalement les scories du site de Schilpario. Un minerai archéologique du même site (SCH z1s1/M1) et plusieurs minerais géologiques prélevés dans les mines proches du site se retrouvent dans ce groupe. Deux échantillons d'une autre vallée (Val Gabbia) s'adjoignent également au groupe.

Le deuxième groupe (vert) est principalement formé par les scories du site de Val Gabbia II et les minerais géologiques utilisés sur le même site, issus du Piazzalunga. La création de deux groupes distincts traduit un héritage chimique légèrement différent pour les échantillons des deux sites. Nous pouvons voir, par là même, une signature différente de deux vallées de la Lombardie, l'une caractéristique de la Valle di Scalve, l'autre du Val Gabbia. Les mines d'origine de ces deux vallées sont donc distinguables. Les minerais de la Valle di Scalve semblent également se différencier des mines de la vallée du Val Mora. Il faut cependant rester prudent concernant ces dernières considérations car certaines teneurs se trouvent en limite de détection pour ces échantillons. Nous avons alors fait la remarque que les valeurs des  $X_{ij}$  associés pouvaient être entachées d'une erreur.

En conclusion, les échantillons des différents sites de production constitutifs des corpus ariégeois et lombard favorisent la variation des  $X_{ij}$  au sein des espaces sidérurgiques. Ils participent ainsi à la dispersion et donc l'élargissement de leurs signatures chimiques. Nous pouvons également constater que les échantillons d'un site archéologique ou d'un bassin géographique constituent des groupes homogènes, distinctifs les uns des autres. Il est donc possible de discerner plusieurs sites archéologiques et leurs fournitures. Par conséquent, si un objet est originaire d'Ariège, sa signature chimique pourra éventuellement être rapprochée à l'une de celles décrivant les mines (Rancié, Riverenert) situées dans des deux vallées ariégeoises : le Videssos ou le Couserans. Pour la Lombardie, il peut être possible d'assimiler la signature des objets avec celle de la Valle di Scalve, du Val Gabbia, ou même aucune des deux. Ainsi, une lecture assez fine de la signature chimique des espaces ariégeois et lombard est réalisable.

## IV. TESTS DE PROVENANCE

La provenance peut être examinée de différentes façons. La signature d'un objet donné peut être comparée à celle d'un unique espace sidérurgique. Ceci sera notamment le cas pour l'étude du marché du fer en Ariège. Plusieurs hypothèses d'espaces sidérurgiques peuvent également être comparées simultanément, comme par l'exemple, pour l'étude de l'approvisionnement en fer du Palais des Papes d'Avignon. Dans la suite, nous distinguerons ces deux manières d'envisager la recherche de l'origine d'un objet. Nous commencerons par ne considérer que l'hypothèse de provenance d'un seul espace sidérurgique et discuter des limites de l'approche. Nous poursuivrons par la comparaison simultanée des signatures de plusieurs espaces sidérurgiques.

### IV.1. UTILISATION DE L'ANALYSE DISCRIMINANTE

L'utilisation de l'Analyse Discriminante Linéaire (ADL) semble adaptée pour traiter un grand nombre de données comme celui des corpus ariégeois et lombard. De plus, cette méthode permettrait de comparer des ensembles de données de densité très inégale, comme c'est le cas justement pour les ensembles des espaces sidérurgiques et ceux des objets archéologiques. Par conséquent, cette approche sera utilisée pour tenter de répondre aux questionnements exposés ci-dessus. Comme nous l'avons précisé à l'issue de l'étude bibliographique (Chapitre I § III.2), cette méthode dite supervisée suppose la partition en classes. Ici, les classes concernées sont celles des espaces sidérurgiques (classe ES) et de l'objet d'origine inconnue (classe OI). La méthode cherche ensuite les combinaisons linéaires des  $X_{ij}$  qui conduisent à la meilleure discrimination entre ces classes. De ce fait, deux particularités doivent être soulevées :

- Tout d'abord, l'analyse discriminante attribue systématiquement un poids différent à chaque variable, de manière à pouvoir discriminer les classes entre elles. Nous avons donc ici affaire à une méthode supervisée et il n'est ainsi pas nécessaire de diviser les  $X_{ij}$  par la variance, car la normalisation n'aura pas d'effet sur la séparation des classes.
- Concernant les  $X_{ij}$ , rappelons que la moyenne de cinq éléments (La, Ce, Eu, Sm, Y) est soustraite à tous les éléments. La somme de leur  $X_{ij}$  vaut donc exactement zéro. Cela signifie que chacun d'entre eux est combinaison linéaire des autres éléments du même terme. Par conséquent, il faut exclure de l'analyse discriminante un des éléments utilisés dans le calcul de la moyenne. Le choix de l'élément éliminé ne fera pas de différence en terme de discrimination statistique. Nous avons décidé d'exclure l'euporium.

Rappelons que l'effet recherché de l'ADL est, conjointement, de regrouper les données de chacune des classes et de séparer les données des différentes classes entre elles. L'un des principes fondamentaux de cette approche est donc d'exclure autant que possible les données de la classe OI de celles des classes ES, et ceci même si les objets proviennent de l'espace sidérurgique concerné.

Le but de notre approche est de montrer que pour les objets issus de l'espace sidérurgique comparé, l'exclusion sera systématiquement moins importante par rapport à l'exclusion obtenue pour des objets issus d'autres espaces sidérurgiques. Notre démarche consistera donc à caractériser et quantifier la séparation des données, pour les objets issus de l'espace sidérurgique, puis pour ceux d'une origine différente. Nous déterminerons ainsi les valeurs de projection ADL sur l'axe le plus discriminant qui conditionnent l'appartenance de l'objet à l'espace sidérurgique. Deux zones sidérurgiques seront testées ici (l'Ariège et la Lombardie). On trouvera une étude spécifique à l'espace andorran, voisin de l'Ariège, dans l'Annexe E.

#### IV.2. COMPATIBILITE AVEC L'ESPACE SIDERURGIQUE ARIEGEOIS

Dans un premier temps, nous allons comparer la signature de l'espace ariégeois à celles de plusieurs objets archéologiques d'origine connue : de même origine et d'origine différente.

##### IV.2.1. Échantillons de l'Ariège

Il s'agira, pour chaque ensemble, de comparer les projections des  $X_{ij}$  des classes ES et OI sur l'axe le plus discriminant, nommé LD1. Dans la suite, les valeurs des projections associées à l'Ariège seront appelées Proj. $X_{ES,Ariège}$  et celles associées à l'objet Proj. $X_{OI}$ , ce qui revient à une comparaison des positions de chaque groupe sur l'axe LD1. La distribution des projections de chacune des classes a une forme qui dépend directement du nombre de données. Celui de la classe objet est, la plupart du temps, dix fois moins élevé que celui des classes espaces sidérurgiques<sup>157</sup>. La méthode de comparaison de la moyenne et des paramètres de dispersion (variances ou écarts-types) des deux classes ne semble donc pas être l'approche la plus pertinente. En effet, celle-ci suppose que les distributions considérées ne diffèrent que par leurs positions, à l'exclusion de toute différence de dispersion. La comparaison a donc été faite entre la courbe de répartition cumulée (répartition de fréquences) des données de la classe ES, et la description sous forme de *boxplot* (c'est-à-dire quartiles) des données de la classe OI. Ce dernier type de représentation permet d'observer les cinq valeurs suivantes : la médiane, le premier et le troisième quartiles<sup>158</sup>, les valeurs extrêmes inférieure et supérieure des Proj. $X_{OI}$ .

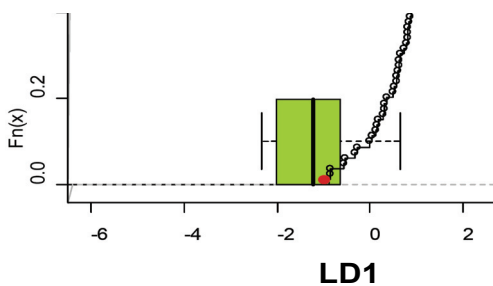
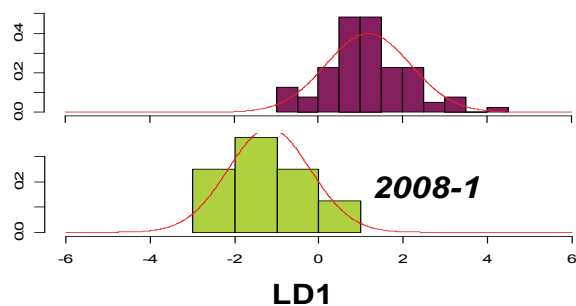
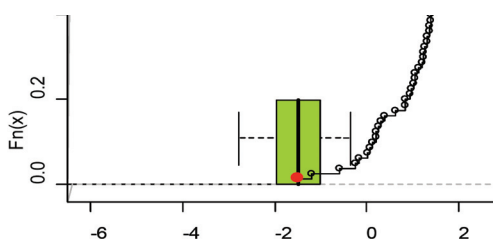
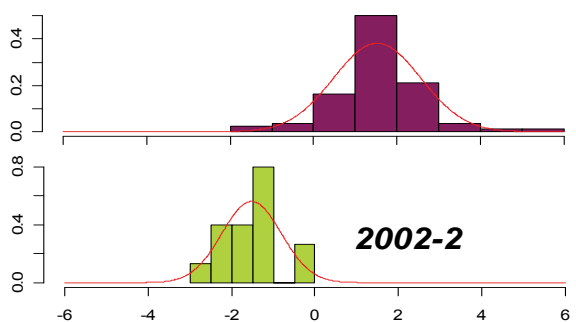
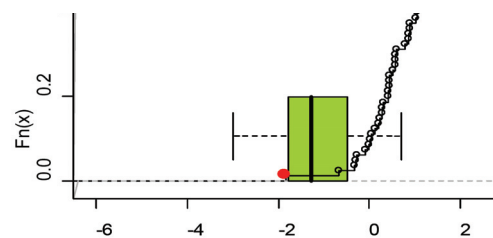
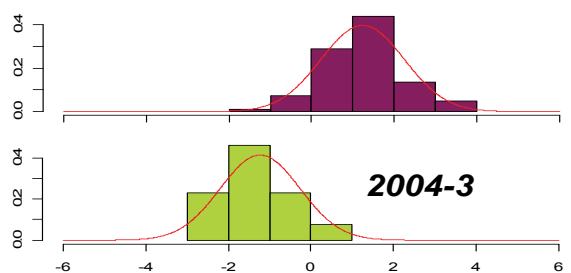
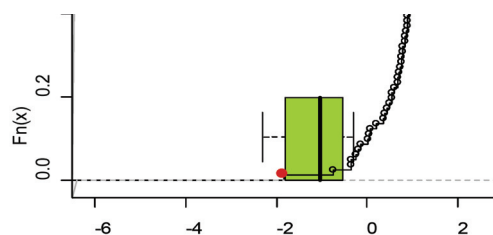
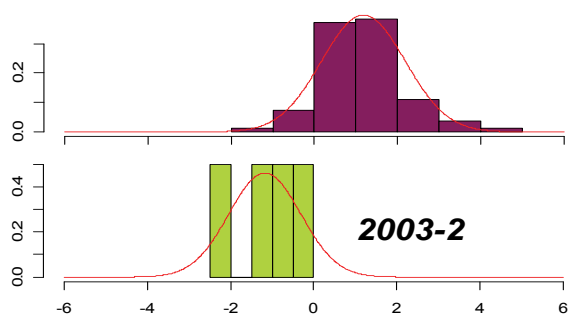
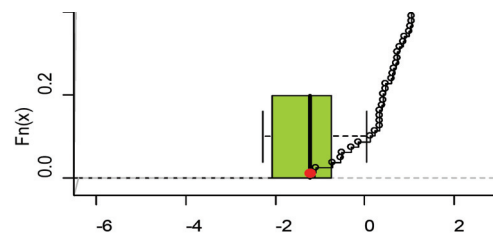
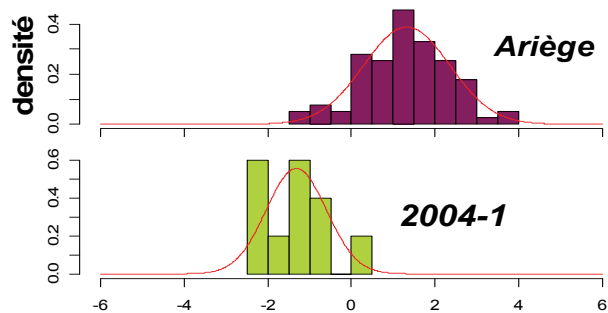
<sup>157</sup> En partant sur une base de 10 inclusions analysées par objet pour 100 échantillons de la région.

<sup>158</sup> Un quartile est chacune des trois valeurs qui divisent les données  $X_{ij}$  en quatre parts égales de sorte que chacune d'entre elles représente 25% des données de la classe.



Sept objets mis au jour sur le site de Castel-Minier ont été comparés. Six d'entre eux sont des demi-produits, trouvés dans la zone de production et sont donc sans aucun doute issus de l'espace ariégeois (voir Chapitre III § I.2.1.3). L'objet restant peut également être associé à cet espace par les indications archéologiques. Il s'agit d'un demi-produit mis au jour sur la forge du même site. Tous ces objets ont déjà été intégrés dans le corpus de définition de la zone ariégeoise (classe ES). En revanche, lors de sa comparaison avec le corpus, chacun des objets en a été provisoirement exclu. Une interprétation graphique des résultats de l'analyse discriminante est donnée dans la Figure IV.15, où est tracée la projection sur l'axe le plus discriminant pour chacun des produits. La représentation des fréquences les plus élevées pour la courbe de répartition cumulée de l'espace sidérurgique a été tronquée pour une meilleure lisibilité du graphique.

## Projections



LD1

LD1

## Projections

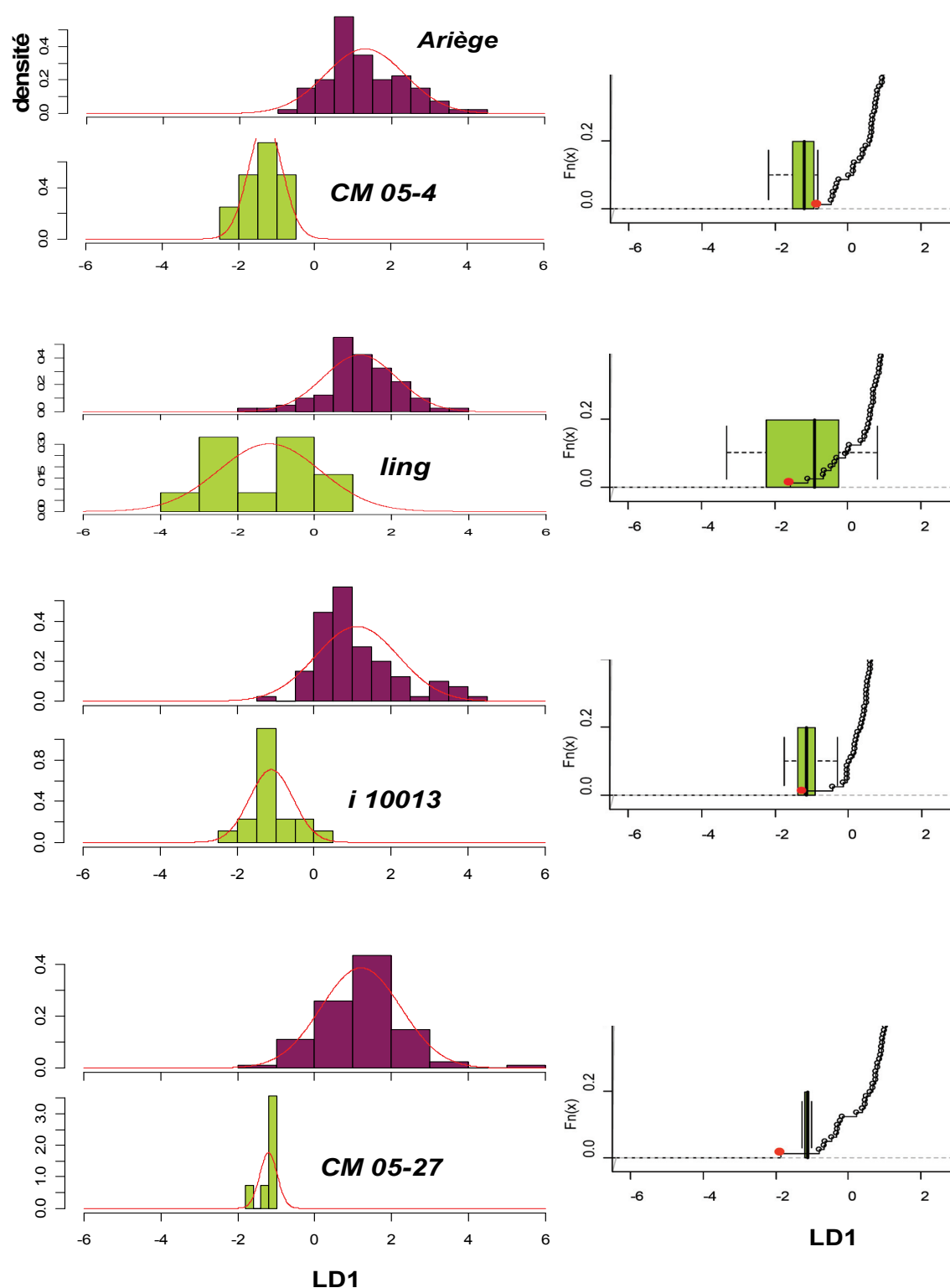
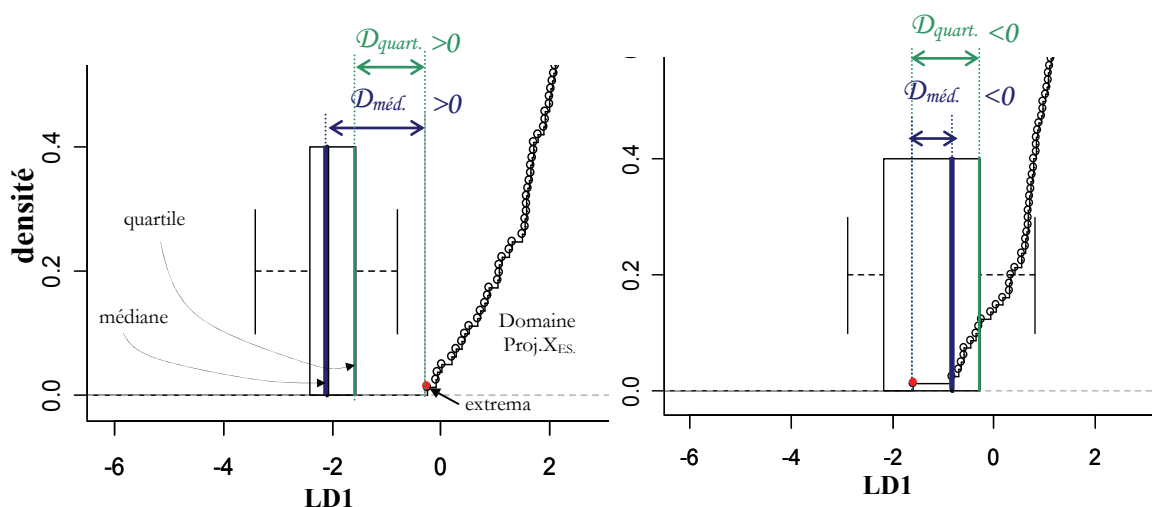


Figure IV.15 – (Gauche) : Analyse discriminante linéaire appliquée aux  $X_{ij}$  de l'Ariège et aux inclusions des produits d'origine ariégeoise. Projections du premier axe discriminant LD1. (Droite) : Représentation de la courbe de distribution cumulée des  $\text{Proj}.X_{ES.Ariège}$ . Chaque point représente un échantillon. La « boîte » des BoxPlot représente les valeurs des  $\text{Proj}.X_{OI}$  comprises entre le premier et troisième quartile, le trait intérieur la médiane et les barres verticales les valeurs extrêmes

La valeur extrême des  $\text{Proj.X}_{\text{ES,Ariège}}$  peut être associée aux limites du domaine de définition de la signature chimique de l'espace sidérurgique. Pour la comparaison des projections sur l'axe LD1, seule la valeur minimale des  $\text{Proj.X}_{\text{ES,Ariège}}$  est ainsi considérée.

Un point majeur à rappeler est que l'échelle des projections sur les axes LD peut varier d'une application à l'autre<sup>159</sup>. Il est donc indispensable d'obtenir des résultats systématiques et reproductibles de l'ADL dans l'optique de pouvoir comparer les valeurs absolues des projections pour l'ensemble des analyses. Il faut donc choisir des critères qui permettent de « fixer » la manière de déterminer la multiplication et l'addition de la fonction affine car il y a plusieurs choix possibles pour ces constantes. Ici, l'échelle de la projection LD1 (et donc la multiplication et l'addition) est choisie de façon que la somme des carrés des coefficients attribués aux variables dans la fonction affine soit égale à 1<sup>160</sup>.

Dans la mesure où nous sommes assurés de la reproductibilité des résultats pour les valeurs absolues des projections sur l'axe LD1, nous choisissons d'exprimer l'appartenance à l'espace ariégeois à partir de la distance du troisième quartile<sup>161</sup> ( $D_{\text{quart.}}$ ) et de la médiane ( $D_{\text{méd.}}$ ) des  $\text{Proj.X}_{\text{OI}}$  au domaine des  $\text{Proj.X}_{\text{ES,Ariège}}$ . Cette distance est positive si la position est en dehors du domaine, et négative si elle est incluse dans ce dernier (Figure IV.16).



**Figure IV.16 – Deux exemples de projections du premier axe discriminant LD1 des  $X_{ij}$  de l'espace sidérurgique et des inclusions de l'objet. Représentation détaillée du Box Plot et des distances médianes et quartiles au domaine des  $\text{Proj.X}_{\text{ES}}$ .  $D_{\text{quart.}}$  : distance du troisième quartile au domaine des  $\text{Proj.X}_{\text{ES}}$  ;  $D_{\text{méd.}}$  : distance de la médiane au domaine des  $\text{Proj.X}_{\text{ES}}$**

<sup>159</sup> Rappelons que l'ADL donne une fonction affine des variables initiales qui permet de discriminer au mieux les deux classes. Si le résultat de la fonction affine est multiplié par une constante, la qualité de discrimination restera la même. Les projections sont ainsi données à une multiplication et une addition près par l'ADL.

<sup>160</sup> Imposé par le logiciel R.

<sup>161</sup> Quartile le plus proche des  $\text{Proj.X}_{\text{ES,Ariège}}$ .

Les valeurs de ces distances pour les sept objets mis au jour à Castel-Minier sont reportées dans le Tableau IV.7.

**Tableau IV.7 – Distance du troisième quartile et de la médiane des  $\text{Proj.X}_{OI}$  au domaine des  $\text{Proj.X}_{ES.Ariège}$  sur l'axe le plus discriminant pour des objets d'origine ariégeoise. Valeur négative : incluse dans le domaine  $\text{Proj.X}_{ES.Ariège}$ ; valeur positive : en dehors du domaine  $\text{Proj.X}_{ES.Ariège}$**

échantillons	2004-1	2003-2	2004-3	2002-2
$\mathcal{D}_{méd.}$	-0,71	-1,70	-1,48	-0,39
$\mathcal{D}_{quart.}$	-1,15	-2,23	-1,85	-0,96
échantillons	2008-1	CM05-4	ling	CM05-27
$\mathcal{D}_{méd.}$	0,10	0,27	-0,77	-0,83
$\mathcal{D}_{quart.}$	-0,50	0,01	-1,27	-0,92

$\mathcal{D}_{méd.}$  : distance de la médiane des  $\text{Proj.X}_{OI}$  au domaine des  $\text{Proj.X}_{ES.Ariège}$ .

$\mathcal{D}_{quart.}$  : distance du troisième quartile des  $\text{Proj.X}_{OI}$  au domaine des  $\text{Proj.X}_{ES.Ariège}$ .

L'ADL identifie l'axe de séparation maximale des données. C'est pourquoi, même pour un objet de l'espace ariégeois, les  $\text{Proj.X}_{OI}$  peuvent être, pour cet axe, situées à une extrémité voire légèrement en dehors du domaine de projection des données définissant l'espace ariégeois<sup>162</sup>. Néanmoins, malgré les critères discriminants maximaux imposés par l'ADL, le domaine des  $\text{Proj.X}_{OI}$  est toujours très proche de celui des  $\text{Proj.X}_{ES.Ariège}$ . Ainsi, la valeur du troisième quartile des  $\text{Proj.X}_{OI}$  est toujours incluse dans ce domaine, excepté pour l'échantillon CM05-4, pour lequel elle est quasiment équivalente à la valeur extrême du domaine des  $\text{Proj.X}_{ES.Ariège}$  (0,01). La plus grande distance du quartile au domaine des  $\text{Proj.X}_{ES.Ariège}$  a été ainsi calculée à 0,01. Cette valeur correspond donc à la distance maximale trouvée pour les objets ariégeois. Les médianes des  $\text{Proj.X}_{OI}$  sont également souvent incluses dans le domaine même si elles peuvent, pour certains objets, en sortir tout en restant voisines (échantillons CM05-4 et 2008-1).

<sup>162</sup> Pour saisir la justification de cette inférence statistique, il faut effectuer un renvoi nécessaire aux notions théoriques sous-jacentes de l'ADL (voir Chapitre I § III.2).

#### IV.2.2. Échantillons d'autres origines

Les mêmes tests ont été effectués sur des échantillons n'ayant aucun lien historique ou archéologique avec l'Ariège étant de manière certaine issus d'un autre espace sidérurgique que celui de l'Ariège. Parmi ces échantillons, trois ont des inclusions contenant du manganèse : deux sont d'origine probablement lombarde (Clé16 et SCHmet1) et un autre provient du site de Mimet<sup>163</sup>. Pour plus de renseignements sur ces échantillons, le lecteur se reportera au Chapitre III § II.3 et à l'Annexe R. Il nous a paru intéressant d'appliquer également l'analyse discriminante sur un échantillon ne contenant pas de manganèse. Une loupe expérimentale produite à partir de la minette lorraine, minerais riche en phosphore, a été étudiée dans ce but<sup>164</sup>. Les résultats sont représentés dans la Figure IV.17.

<sup>163</sup> Le site de Mimet est un *oppidum* « La Tête de l'Ost » localisé dans les Bouches-du-Rhône près d'Aix-en-Provence. La principale période d'occupation de ce site est à rattacher au deuxième siècle avant notre ère. L'échantillon, utilisé ici, est une masse brute de réduction, fourni pour analyse par M. Berranger (UMR 7041 ArScAn équipe protohistoire Européenne). Berranger (2009), *Le fer, entre matière première et moyen d'échange, en France du VIIe au Ier.av.J.-C. Approches interdisciplinaires*. 3 Vol. Thèse de doctorat. Université Paris 1 Panthéon-Sorbonne.

<sup>164</sup> La loupe a été produite expérimentalement par P. Merluzzo (IRAMAT, Laboratoire Métallurgies et Cultures, LAM-Nancy) et les analyses inclusionnaires ont été effectuées par A. Disser, dans le cadre de son stage de master 2 réalisé au laboratoire Pierre Süe. Disser (2009), *Analyse des inclusions pour les études de provenance des objets ferreux archéologiques. Le cas des crampons en fer du pont médiéval de Dieulouard-Scarponna (Meurthe-et-Moselle)*, Master 2 Recherche Matériaux du Patrimoine Culturel, Bordeaux 3.

## Projections

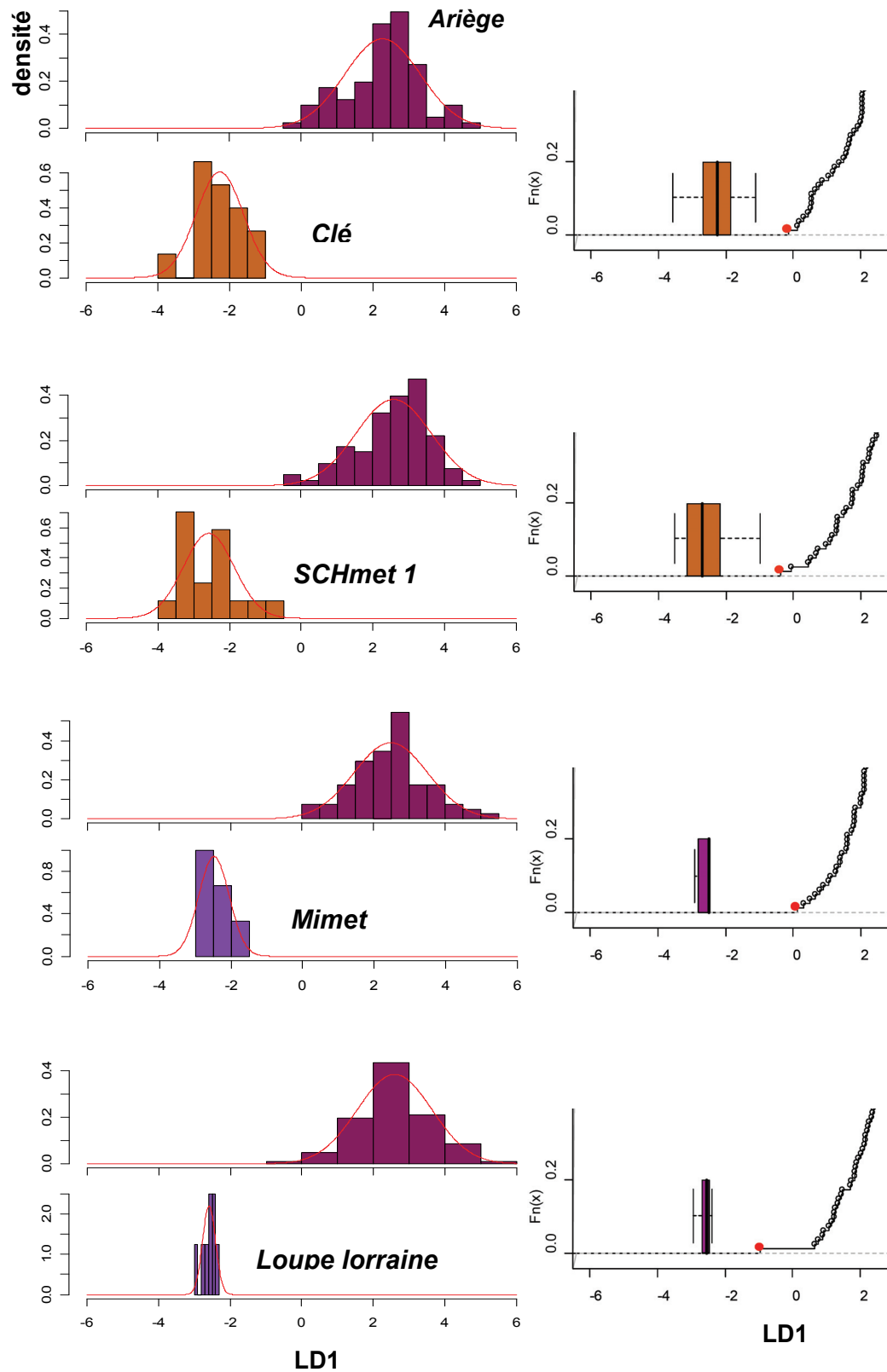


Figure IV.17 – Analyse discriminante des variables  $X_{ij}$  obtenues sur les données des objets non ariégeois et celles définissant l'Ariège. Projections du premier axe discriminant LD1

Les distances obtenues du quartile et de la médiane des Proj. $X_{OI}$  à l'extrémité des Proj. $X_{ES,Ariège}$  sont présentées dans le Tableau IV.8.

**Tableau IV.8 – Distance du troisième quartile et de la médiane des Proj. $X_{Objet}$  au domaine des Proj. $X_{ES,Ariège}$  sur l'axe le plus discriminant pour des objets d'origine non ariégeoise**

échantillons	Clé16	SCHmet1	Mimet	Loupelorraine
$\mathcal{D}_{méd.}$	1,83	1,20	2,14	1,16
$\mathcal{D}_{quart.}$	1,32	0,92	1,74	1,12

$\mathcal{D}_{méd.}$  : distance de la médiane des Proj. $X_{OI}$  au domaine des Proj. $X_{ES,Ariège}$ .

$\mathcal{D}_{quart.}$  : distance du troisième quartile des Proj. $X_{OI}$  au domaine des Proj. $X_{ES,Ariège}$ .

Les Proj. $X_{OI}$  se caractérisent par des distances du troisième quartile toujours positives, donc exclues du domaine. Les distances de la médiane sont, quant à elles, également positives et largement supérieures à 0,27, valeur maximale trouvée pour les objets d'origine ariégeoise. La discrimination des classes OI et ES se fait donc d'une manière beaucoup plus importante que pour les objets d'origine ariégeoise. Afin de rendre compte de cette différence systématique dans la manière dont se séparent les données, nous avons comparé, en suivant la même approche, le corpus ariégeois à des groupes de scories extraites de ce corpus, mais aussi à des échantillons (minerais et scories) non originaires de l'Ariège. Les résultats sont présentés dans l'Annexe D. Les distances médiane et quartile obtenues pour les scories de l'espace ariégeois sont toujours significativement plus faibles que pour des échantillons d'une autre provenance.

Il est ainsi possible de différencier les objets issus de la région ariégeoise de ceux d'origine différente, les distances médiane et quartile des objets étant significativement différentes. Ainsi, lorsque  $\mathcal{D}_{quart.}$  et  $\mathcal{D}_{méd.}$  sont négatives ou inférieures respectivement à 0,01 et 0,27, nous ne pouvons rejeter l'hypothèse d'une origine ariégeoise. En revanche, si celles-ci sont supérieures respectivement à 0,92 et 1,16, nous pouvons considérer que l'échantillon ne provient pas d'Ariège. Ces valeurs représentent les seuils permettant d'évaluer la compatibilité de la provenance d'un objet d'origine inconnue avec l'espace ariégeois et sont donc basées sur l'ensemble des mesures utilisées dans ce travail. Il est donc important de noter qu'il s'agit ici d'indices statistiques. Avec plus de données, les résultats de ces analyses seront amenés à être à la fois plus précis et plus robustes. Un bilan des valeurs seuils pour la zone de production ariégeoise sera proposé ultérieurement (§ IV.5).



## IV.3. COMPATIBILITE AVEC L'ESPACE SIDERURGIQUE LOMBARD

## IV.3.1. Échantillons de Lombardie

Considérons à présent le cas de la Lombardie. Il faut rappeler que le nombre d'échantillons définissant cet espace sidérurgique est nettement inférieur à celui définissant l'Ariège (49 échantillons). L'analyse discriminante a été appliquée sur les données lombardes, en précisant deux classes, celle de l'espace lombard et celle d'un objet de même origine : l'objet retrouvé sur le site de Schilpario nommé SCHmet1. De la même manière que pour l'Ariège, soin a été pris de ne pas inclure la signature de l'objet dans celle de la Lombardie. Les résultats de l'analyse discriminante sont représentés dans la Figure IV.18.

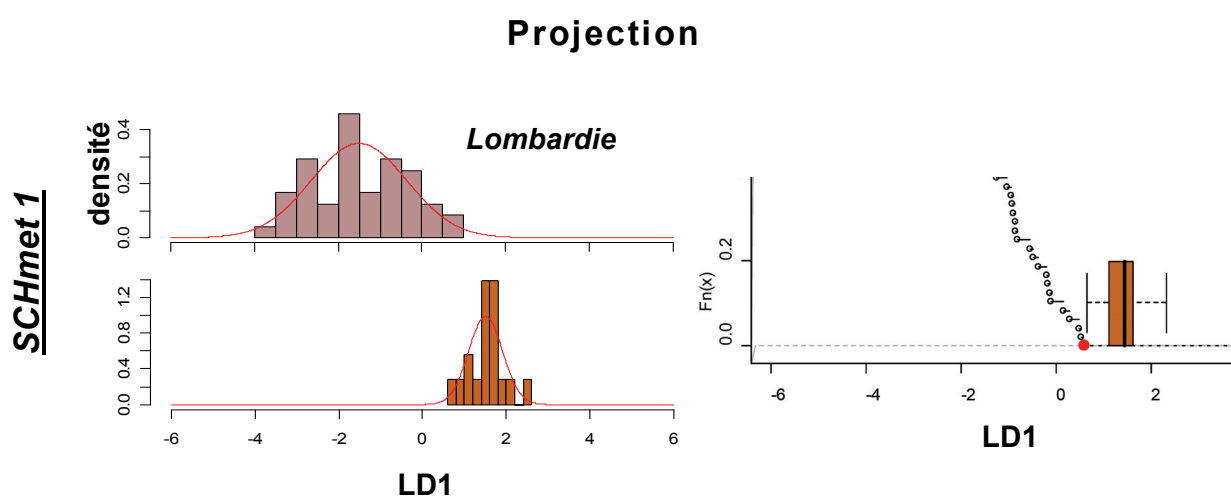


Figure IV.18 – Analyse discriminante linéaire appliquée aux données de la Lombardie et à celles de l'échantillon SCHmet1. Projections du premier axe discriminant LD1

Les valeurs du quartile et de la médiane ne sont pas incluses dans le domaine des Proj. $X_{ES.Lombardie}$ . Ces distances sont donc positives et ont été calculées respectivement à 0,19 et 0,37. Par rapport au cas ariégeois, les Proj. $X_{OI}$  sont sensiblement plus éloignées du domaine des Proj. $X_{ES.Lombardie}$  tout en restant relativement faibles. Rappelons que cet objet est le seul qui puisse fournir des informations sur l'appartenance au domaine lombard.

## IV.3.2. Échantillons d'autres origines

L'ADL a ensuite été appliquée à des objets dont l'origine n'est pas lombarde. Des échantillons produits à partir d'un minerai riche en manganèse ont été utilisés : le produit du site de Mimet et deux échantillons du site de Castel-Minier (2008-1 et i10013<sup>165</sup>). La loupe obtenue à partir de la minette lorraine (Loupelorraine) a également été examinée (Figure IV.19).

<sup>165</sup> Pointerolle mise au jour dans la galerie des Anciens de la mine de Castel-Minier.

## Projections

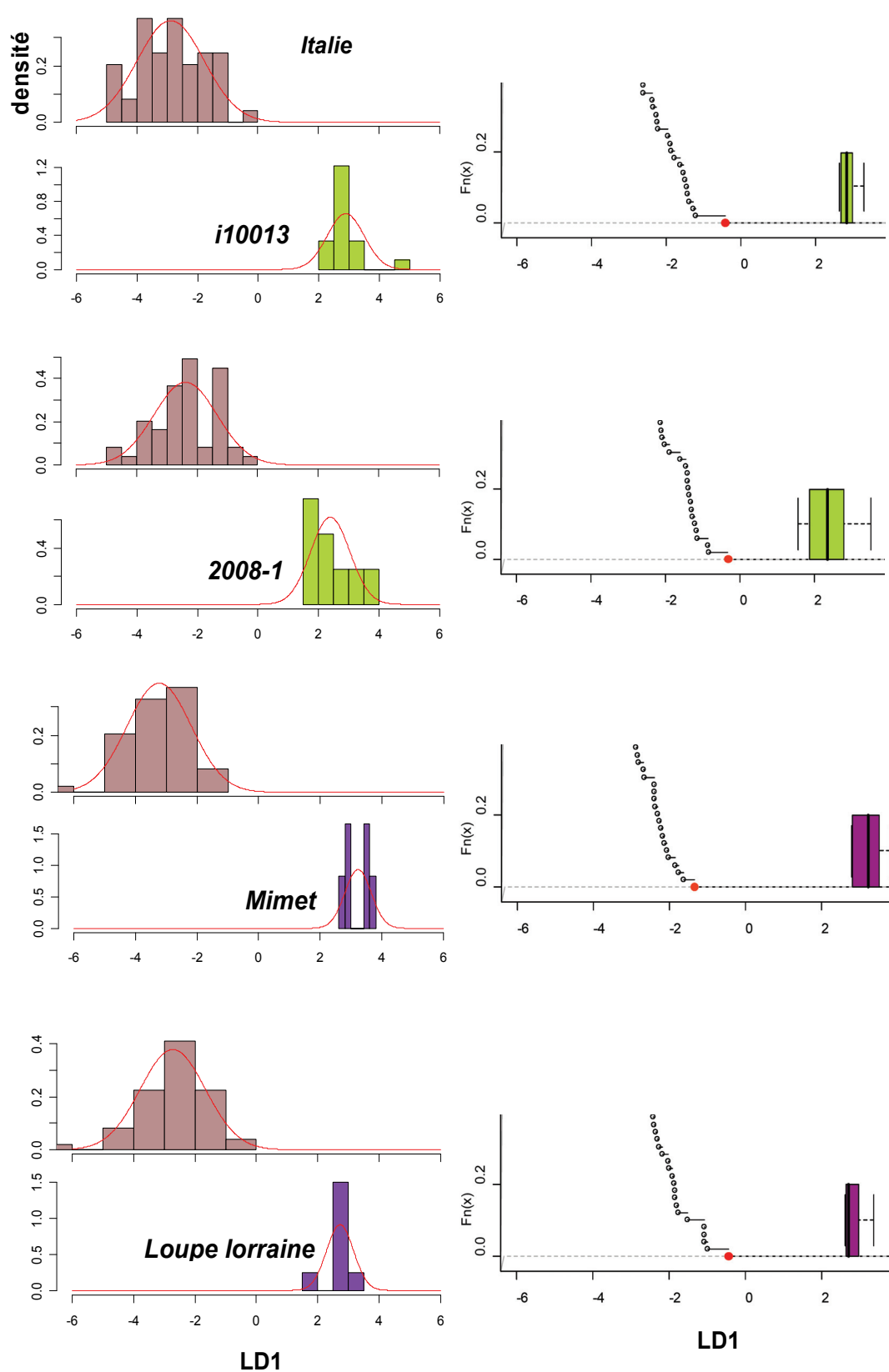


Figure IV.19 – Analyse discriminante des variables  $X_{ij}$  obtenues sur les données des objets non lombards et celles définissant la Lombardie. Projections du premier axe discriminant LD1

Toujours suivant le même principe, la distance du premier quartile<sup>166</sup> et de la médiane des Proj.X<sub>OI</sub> au domaine des Proj.X<sub>ES,Lombardie</sub> a été calculée pour les quatre échantillons (Tableau IV.9) :

**Tableau IV.9 – Distance du premier quartile et de la médiane des Proj.X<sub>OI</sub> au domaine des Proj.X<sub>ES,Lombardie</sub> sur l'axe le plus discriminant pour des objets d'origine non lombarde**

échantillons	i10013	2008-1	Mimet	Loupelorraine
$\mathcal{D}_{\text{méd.}}$	3,64	2,93	4,13	2,75
$\mathcal{D}_{\text{quart.}}$	3,47	2,60	3,92	2,70

$\mathcal{D}_{\text{méd.}}$  : distance de la médiane des Proj.X<sub>OI</sub> au domaine des Proj.X<sub>ES,Lombardie</sub>.

$\mathcal{D}_{\text{quart.}}$  : distance du premier quartile des Proj.X<sub>OI</sub> au domaine des Proj.X<sub>ES,Lombardie</sub>.

Ces distances sont également positives et significativement supérieures à celles déterminées pour l'objet SCHmet1. Ainsi, les valeurs les plus faibles sont de 2,75 pour la distance de la médiane (Loupelorraine) et de 2,60 pour la distance du premier quartile (2008-1).

A l'issue de ces observations, on peut voir que les projections des objets d'origines différentes à la Lombardie sont, en comparaison, plus éloignées du domaine définissant les données de cet espace sidérurgique. Il existe donc deux domaines de projection distincts permettant de différencier les objets d'origine lombarde de ceux d'autres régions. De ce fait, si  $\mathcal{D}_{\text{quart.}}$  est inférieur à 0,19 et  $\mathcal{D}_{\text{méd.}}$  à 0,37, alors l'objet peut être d'origine lombarde. Au contraire, si  $\mathcal{D}_{\text{quart.}}$  est supérieur à 2,60 et  $\mathcal{D}_{\text{méd.}}$  à 2,75, alors nous considérerons que l'objet ne provient pas de cet espace. Comme pour le cas ariégeois, les critères précis permettant de distinguer les différents domaines afin de tester l'hypothèse d'une provenance lombarde seront rappelés dans un tableau résumé (§ IV.5).

Nous avons observé à différentes échelles, les critères d'appartenance d'un objet à un espace sidérurgique : pour l'Ariège, il est possible d'inclure les Proj.X<sub>OI</sub> dans le domaine des Proj.X<sub>ES,Ariège</sub>, pour la Lombardie, il semble que ce soit moins évident et pour l'Andorre, les Proj.X<sub>OI</sub> auraient tendance à être encore plus éloignés du domaine des Proj.X<sub>ES,Andorre</sub> (voir Annexe E). Par conséquent, il semblerait que la valeur de la distance séparant les Proj.X<sub>OI</sub> des Proj.X<sub>ES</sub> soit directement liée à la définition de la signature chimique de l'espace sidérurgique qui dépend de plusieurs paramètres, notamment du nombre et de la variance des données. Les observations décrivant la signature chimique ariégeoise sont plus nombreuses que les observations lombardes et andorranes. Son domaine de définition, plus étendu, est caractérisé par une densité plus importante d'échantillons. Trouver une direction dans l'espace multivarié

<sup>166</sup> Quartile le plus proche des Proj.X<sub>ES,Lombardie</sub>.

selon laquelle les données de l'objet se différencient des données ariégeoises semble plus difficile. En revanche, lorsque peu d'échantillons décrivent les signatures chimiques des espaces sidérurgiques, la possibilité de séparer les données de deux classes selon une direction donnée sera, semble-t-il, plus probable. Ainsi, pour l'espace andorran caractérisé par un nombre moindre d'échantillons par rapport à la Lombardie, il est encore plus critique d'inclure les Proj.X<sub>OI</sub><sup>167</sup>. Cela pose la question de la qualité de la définition d'un espace sidérurgique en fonction de la taille du corpus utilisé pour sa définition. Il pourrait ainsi être risqué d'utiliser une signature définie par un faible nombre d'échantillons pour les décisions d'inclusions.

Néanmoins, comme cela vient d'être exposé, les distances pour les échantillons qui ne sont pas de la région sont également significativement plus importantes. Ce fait met en évidence un aspect important de l'approche : la comparaison pour chaque région est différente et donne des valeurs seuils exclusives des distances pour inclure et exclure. Ces valeurs changent donc en fonction de l'espace sidérurgique étudié.

#### IV.4. BILAN

Considérant l'ensemble des remarques qui ont été apportées et sans vouloir arrêter des critères absolus, nous proposons un bilan des propriétés permettant d'évaluer la compatibilité d'un objet d'origine inconnue avec les espaces ariégeois et lombard tels qu'ils sont définis par les corpus analysés dans le présent travail. L'ensemble de ces résultats est résumé dans le Tableau IV.10. A partir des valeurs seuils des distances médiane et quartile calculées précédemment, trois domaines particuliers de compatibilité avec une origine donnée peuvent être mis en évidence : « compatible », « non compatible » et « indéterminé ». Le premier domaine (« compatible ») correspond aux valeurs pour lesquelles l'objet peut être issu de la zone de production considérée. Le domaine estimé « non compatible » nous donne les valeurs qui permettent l'exclusion de l'hypothèse de provenance étudiée. Entre ces deux domaines, existe le domaine « indéterminé » pour lequel nous ne pourrions pas conclure, tant l'exclusion que la validation de l'origine évaluée se révèlent être possibles.

<sup>167</sup> Cependant, notons que ce constat n'est pas absolu. En effet, nous avons remarqué qu'un objet andorran (FR.US629) pouvait avoir des Proj.X<sub>OI</sub> plus proches du domaine sidérurgique andorran comparativement aux Proj.X<sub>OI</sub> de l'objet lombard SCHmet1 et au domaine des Proj.X<sub>ES.Lombardie</sub>.

**Tableau IV.10 – Les trois principaux domaines de compatibilité d'un objet d'origine inconnue avec une provenance des espaces sidérurgiques ariégeois et lombard définis en fonction des distances médiane et quartile**

Compatibilité de l'origine	« Compatible »	« Indéterminé »	« Non compatible »
<b>ARIEGE</b>	$D_{\text{méd.}} \leq 0,27$ <i>et</i> $D_{\text{quart.}} \leq 0,01$	$0,27 < D_{\text{méd.}} < 1,16$ <i>et</i> $0,01 < D_{\text{quart.}} < 0,92$	$D_{\text{méd.}} \geq 1,16$ <i>et</i> $D_{\text{quart.}} \geq 0,92$
<b>LOMBARDIE</b>	$D_{\text{méd.}} \leq 0,37$ <i>et</i> $D_{\text{quart.}} \leq 0,19$	$0,37 < D_{\text{méd.}} < 2,75$ <i>et</i> $0,19 < D_{\text{quart.}} < 2,60$	$D_{\text{méd.}} \geq 2,75$ <i>et</i> $D_{\text{quart.}} \geq 2,60$

*In fine*, à partir de ces valeurs nous proposons une représentation graphique des domaines de compatibilité avec une provenance ariégeoise et lombarde en fonction des distances médiane et quartile dans les Figure IV.20 et Figure IV.21. Les domaines pour lesquels la valeur de la distance quartile est supérieure à la valeur médiane ont été représentés mais il est évident qu'ils ne correspondent à aucun domaine réel. De ce fait, nous avons représenté la droite d'équation  $y=x$  pour délimiter le domaine utilisable. Cet abaque sera utilisé de manière systématique dans le chapitre suivant afin d'interpréter l'ensemble des résultats obtenus.

Ainsi, en considérant le domaine utilisable de l'abaque, nous pouvons également mettre en évidence des domaines situés en dehors des trois domaines précédemment établis. Les valeurs des distances médiane et quartile appartiendraient alors à des intervalles caractéristiques de deux domaines différents sur les trois prédéfinis. Ces domaines (visualisés en gris dans les figures) sont représentatifs des projections de  $X_{ij}$  pour des inclusions qui auraient des compositions plus dispersées dans les objets que celles ayant servi à déterminer les valeurs seuils. Dans ce cas, on peut alors considérer que la signature détectée dans les inclusions est beaucoup trop dispersée pour être suffisamment bien définie. Dans le cadre de notre travail, cette dispersion des données rendrait l'origine de l'objet incertaine. Il est légitime de penser que ce cas de figure est peu probable à moins qu'il soit le résultat de mesures de composition en éléments traces entachées d'erreurs significatives ou que les inclusions ne soient pas toutes représentatives de la réduction du minerai. Aussi, ces domaines seraient d'une compatibilité indéterminée non pas par rapport à la provenance mais par rapport à la mesure. Ils sont appelés domaines « incertain » dans la Figure IV.20 et la Figure IV.21.

Si ces domaines sont peu vraisemblables, il peut toutefois être envisageable que des observations leur appartenant soient très proches des valeurs seuils des trois domaines

particuliers de compatibilité avec une origine donnée. Ainsi, la valeur de la distance quartile pourrait appartenir au domaine « compatible », tandis que celle de la distance médiane à l'intervalle caractéristique du domaine « indéterminé » tout en restant proche du domaine « compatible ». C'est pourquoi, aux trois domaines détaillés précédemment, est ajouté un quatrième domaine de compatibilité estimé « probable » pour lequel l'origine de l'échantillon a de fortes probabilités d'être compatible avec l'espace considéré. La limite supérieure de la distance médiane de ce domaine n'est pas définie. Toutefois, nous pouvons supposer que cette dernière n'est pas très éloignée de la limite inférieure car cela supposerait une dispersion trop importante des variables.

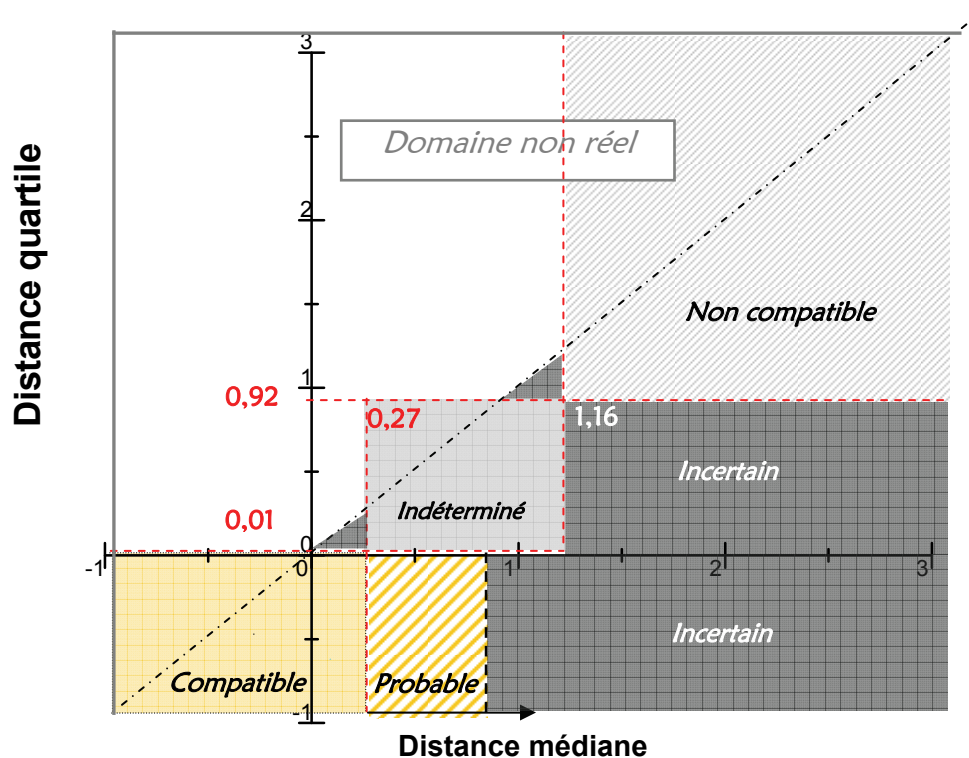


Figure IV.20 – Graphique de compatibilité avec une origine ariégeoise en fonction des distances médiane et quartile des  $\text{Proj.X}_{OI}$

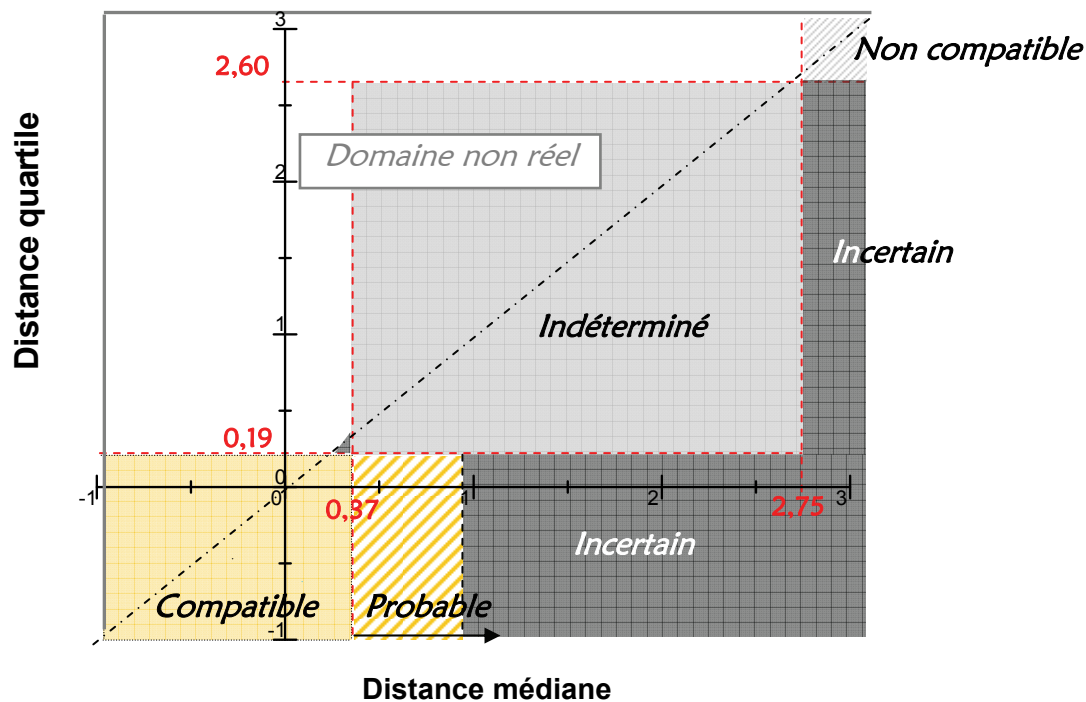


Figure IV.21 – Graphique de compatibilité avec une origine lombarde en fonction des distances médiane et quartile des Proj.X<sub>OI</sub>

*In fine*, dans le chapitre suivant, lorsque l'origine d'un objet sera testée, nous ferons référence aux domaines pour lesquels la compatibilité avec une provenance ariégeoise ou lombarde a été définie. Ainsi, lorsque les projections appartiendront :

- **au domaine « compatible »** : nous dirons que la provenance de l'objet est compatible avec l'origine testée et que l'objet peut provenir de l'espace sidérurgique étudié,
- **au domaine « non compatible »** : il sera permis, sans aucun doute, d'exclure l'hypothèse de provenance,
- **au domaine « indéterminé »** : il ne sera pas possible de conclure, tant l'exclusion que la validation de la provenance testée restent possibles,
- **au domaine « probable »** : l'objet aura une forte probabilité d'être compatible avec l'espace considéré et nous pourrions présumer que l'objet peut être issu de l'espace étudié.

## IV.5. COMPARAISON DE PLUSIEURS ESPACES SIDERURGIQUES

Nous allons à présent examiner la provenance lorsque plusieurs espaces sidérurgiques sont comparés. Dans ce cas, l'analyse discriminante est appliquée simultanément à chacune des classes ES représentant un espace sidérurgique et à la classe OI<sup>168</sup>. L'analyse discriminante fournit alors plusieurs projections puisque plus de deux classes sont ici considérées. Les résultats de l'analyse seront donc observés sur les plans de projection déterminés par les axes discriminants, le plan (LD1, LD2) étant celui qui représente le mieux la dispersion entre les classes. Les résultats sur les plans discriminants sont obtenus à une rotation et mise à l'échelle près, au même titre que les projections sur l'axe LD1 sont obtenues à une multiplication (et/ou une constante près). C'est pourquoi, d'un logiciel à l'autre, les choix des axes discriminants LD risquent de varier mais sans pour autant que les résultats soient sensiblement différents.

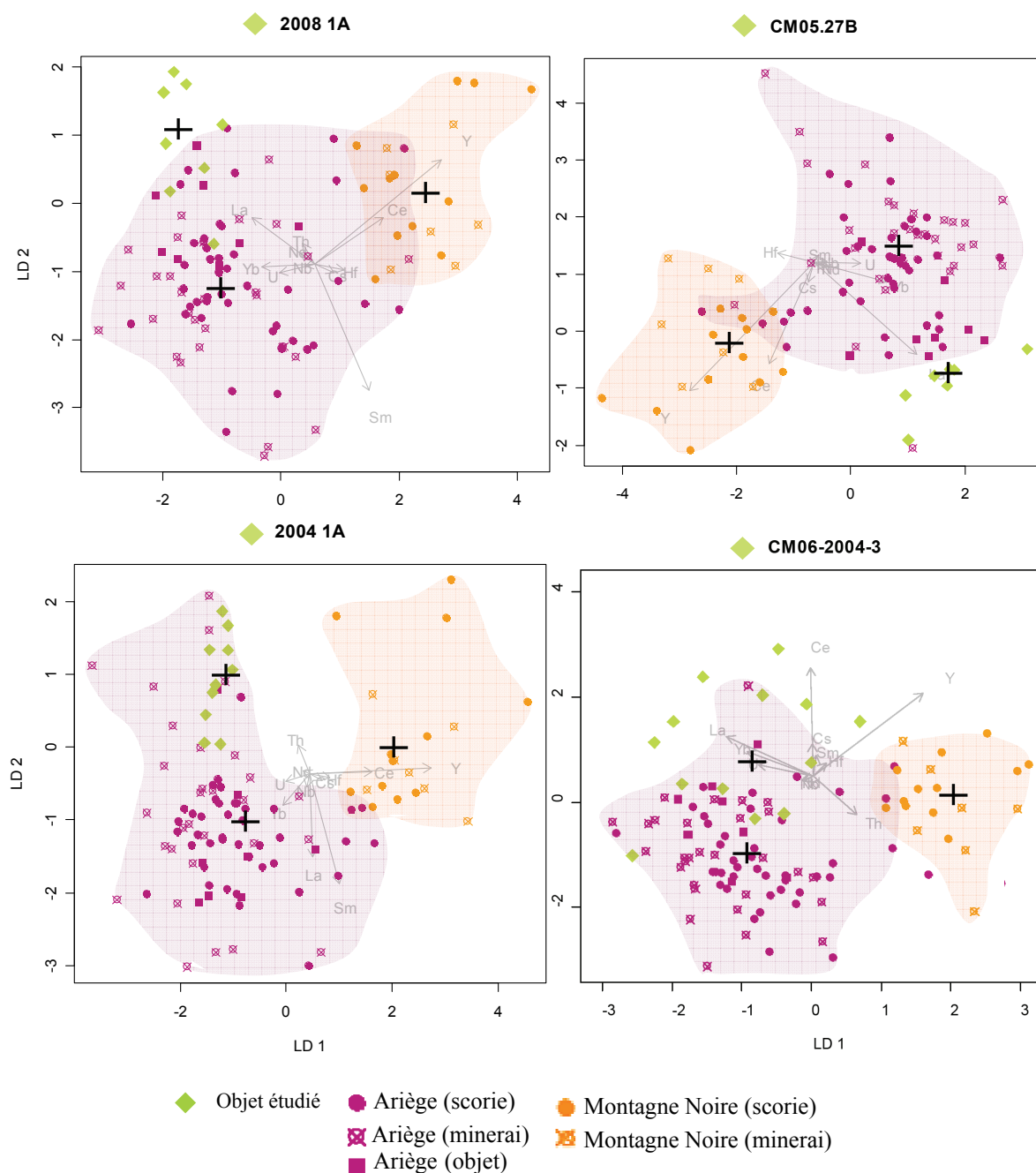
Les comparaisons seront portées sur les espaces sidérurgiques de l'Ariège, la Montagne Noire<sup>169</sup>, la Lombardie et le Dauphiné. Certaines comparaisons entreprises sont justifiables par une problématique archéologique, d'autres sont simplement effectuées pour tester la méthodologie. Le nombre d'échantillons décrivant chacune des régions diffère, variant de dix échantillons pour le Dauphiné à quatre-vingt quatre pour l'Ariège.

Dans un premier temps, les  $X_{ij}$  des demi-produits de Castel-Minier (donc d'origine ariégeoise) ont été comparés aux  $X_{ij}$  des échantillons de l'Ariège et de la Montagne Noire. Le nombre de classes considéré ici étant de trois, deux axes discriminants seront pas conséquent fournis par l'analyse. Les résultats obtenus pour quatre échantillons : 2008-1, CM05-27, 2004-1 et 2004-3 sont illustrés dans la Figure IV.22. Le barycentre des projections de chacune des classes est reporté dans la figure.

<sup>168</sup> Les  $X_{ij}$  de OI pourraient ne pas être associés à une classe pour l'analyse discriminante. Il s'agirait alors de prédire à quel espace sidérurgique les Proj. $X_{OI}$  peuvent être affectés et d'estimer une probabilité d'appartenance à l'un des espaces. Cependant, cette manière de procéder impose une normalisation à 100% des probabilités d'appartenance. Ce fait conduit à supposer que l'ensemble des signatures chimiques des espaces d'intérêt est pris en compte dans l'analyse. Cela sous entendrait que les signatures chimiques des espaces sidérurgiques ont pu être toutes caractérisées, ou encore qu'une zone de production non encore identifiée par les textes ou l'archéologie ne puisse pas être une autre source éventuelle d'approvisionnement. Il a donc été décidé de conserver le caractère totalement aléatoire de l'origine de l'objet et de définir une classe pour les Proj. $X_{OI}$ . Une conclusion plus formelle sur la provenance pourra ainsi être obtenue.

<sup>169</sup> Rappelons qu'une partie des résultats de composition obtenus sur les échantillons de la Montagne Noire a été fournie par Coustures *et al.* (2003).





*Figure IV.22 – Analyse discriminante des variables  $X_{ij}$  de l'Ariège, la Montagne Noire et des demi-produits du site de Castel-Minier. Aires colorées : domaines des Proj. $X_{ES,Ariège}$  et des Proj. $X_{ES,MNoire}$ . Croix noires : barycentres des projections de chaque classe*

La projection sur les plans (LD1, LD2) montre que les espaces sidérurgiques se répartissent selon des champs relativement individualisés rendant possible la discrimination de provenance pour ces deux régions. De plus, les résultats mettent en évidence le bon accord de la signature chimique ariégeoise avec celle des demi-produits de Castel-Minier. En effet, les barycentres des Proj.X<sub>OI</sub> sont proches ou inclus dans le domaine des Proj.X<sub>ES,Ariège</sub>. Afin d'examiner la manière dont se séparent les données en fonction du nombre de classes considérées, nous avons effectué une analyse discriminante en ajoutant aux classes précédemment impliquées,

celle associée à la Lombardie. Cette fois, nous considérons quatre classes. L'analyse discriminante fournit donc une projection dans l'espace multivarié à partir de laquelle on peut visualiser trois projections planes « canoniques » formées par les trois directions orthogonales LD1, LD2, LD3 : (LD1, LD2), (LD1, LD3) et (LD2, LD3). L'interprétation des résultats sera par conséquent basée sur la visualisation des projections dans le plan discriminant (LD1, LD2) mais aussi dans les plans (LD1, LD3) et (LD2, LD3). Les résultats sont illustrés dans la Figure IV.23 pour le plan (LD1, LD2) et dans la Figure IV.24 pour les plans (LD1, LD3) et (LD2, LD3).

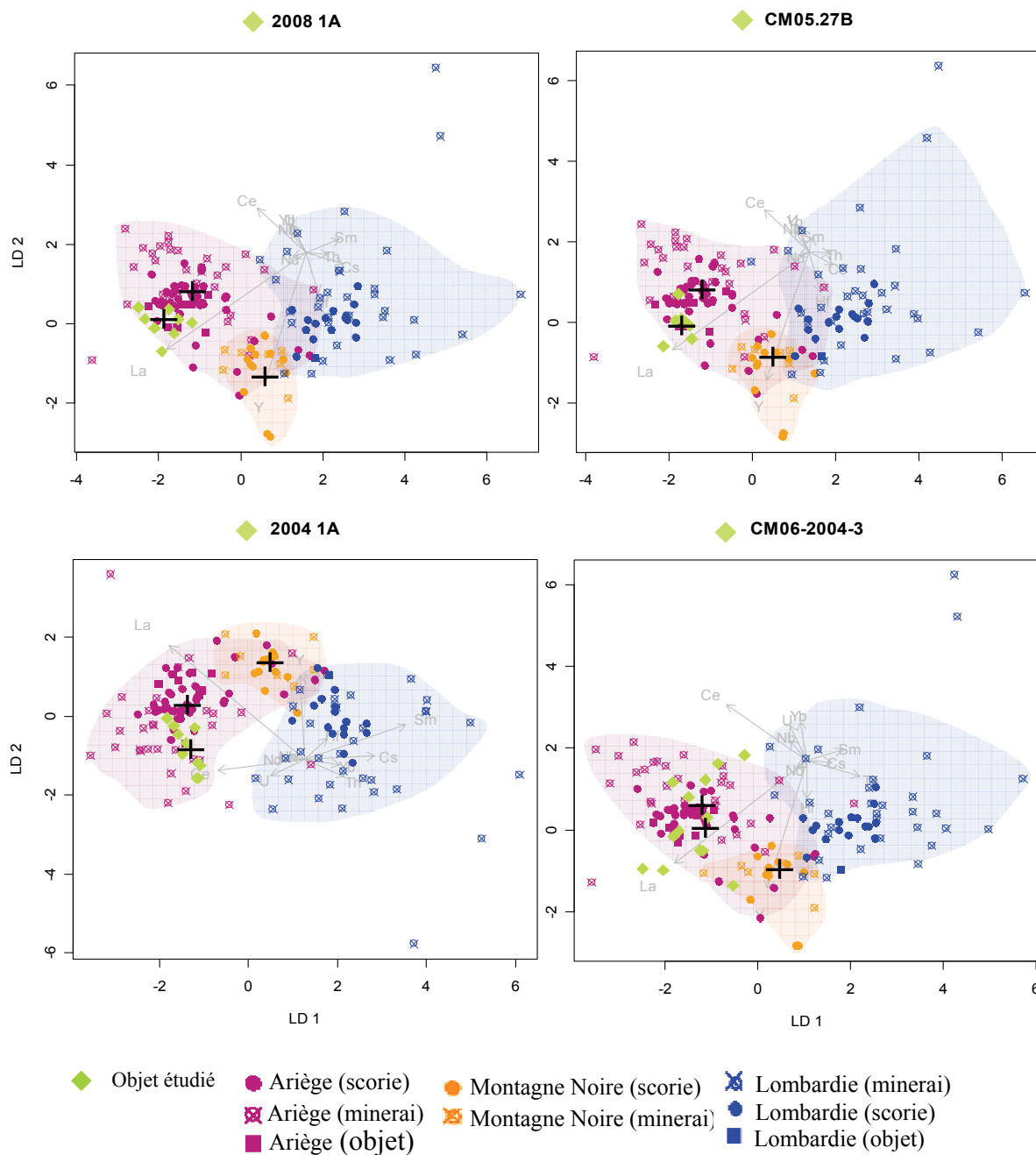


Figure IV.23 – Analyse discriminante des variables  $X_{ij}$  de l'Ariège, des Alpes italiennes, de la Montagne Noire et des demi-produits du site de Castel-Minier. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)

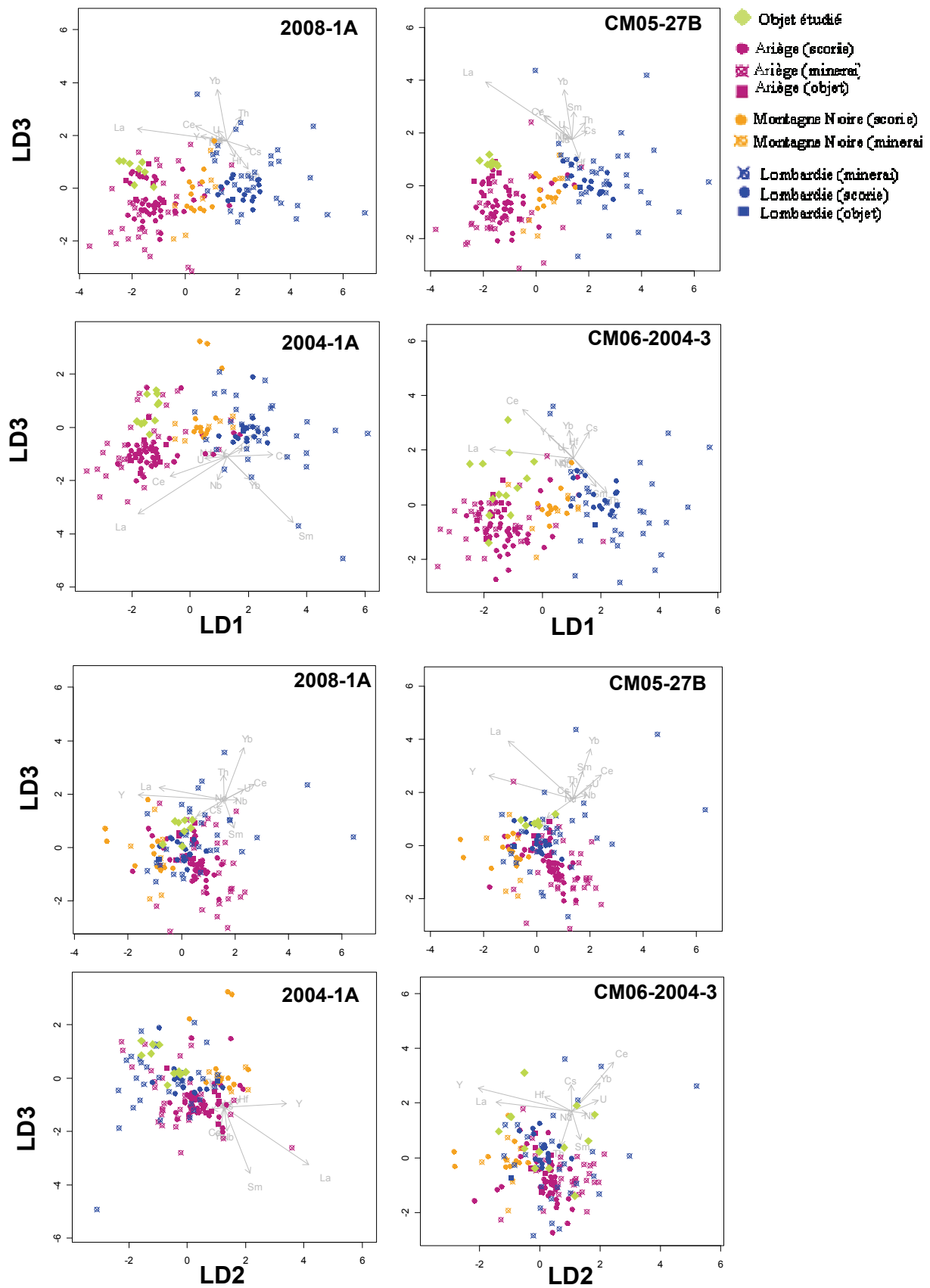


Figure IV.24 – Analyse discriminante des variables  $X_{ij}$  de l'Ariège, des Alpes italiennes, de la Montagne Noire et des demi-produits du site de Castel-Minier. Projections sur les plans discriminants (LD1, LD3) et (LD2, LD3)

**1 – Observations dans le plan (LD1, LD2) :** Pour les données des échantillons 2008-1 et CM05-27, les Proj. $X_{OI}$  sont à présent recouverts par le domaine des projections ariégeoises. A la différence des résultats précédents, les domaines des Proj. $X_{ES,Ariège}$  et des Proj. $X_{ES,MNoire}$  se recouvrent partiellement. La visualisation de la séparation des classes est donc moins évidente dans ce plan par rapport au cas précédent.

**2 – Observations dans le plan (LD1, LD3) :** On constate que les données de différents espaces sidérurgiques se mélangent davantage sur cette représentation plane de la projection dans l'espace multivarié. La visualisation de la séparation des classes est donc encore moins manifeste que pour le plan (LD1, LD2).

**3 – Observations dans le plan (LD2, LD3) :** Les résultats montrent que la totalité des données des différentes classes ne sont plus distinguables. Le plan (LD2, LD3) est moins discriminant que les plans (LD1, LD2) et (LD1, LD3). Les résultats montrent ainsi que, pour cet exemple, la visualisation des projections dans ce plan ne permet pas de tirer des observations concluantes sur l'origine d'un objet.

A partir de ces observations, nous pouvons par conséquent concevoir notre approche pour ce type de comparaison (comparaison de plusieurs espaces sidérurgiques). Lorsque plus de quatre classes seront considérées dans l'ADL dans les chapitres suivants, nous interpréterons, en première approche, les résultats de l'analyse à partir de la représentation des projections dans le plan (LD1, LD2) et ceci, même si plusieurs projections planes canoniques sont fournies par l'analyse. Toutefois, il n'est pas totalement exclu que deux classes ayant des domaines de projections très proches dans ce plan ne soient pas davantage distinguées dans un autre plan de projection de l'espace, surtout pour les cas où le nombre de classes prises en compte dans l'analyse sera élevé. C'est pourquoi, en deuxième approche, nous vérifierons que les observations faites à partir de la visualisation de la projection dans le plan (LD1, LD2) sont compatibles avec les représentations obtenues dans les autres plans de projection, résultats qui seront alors présentés en annexe.

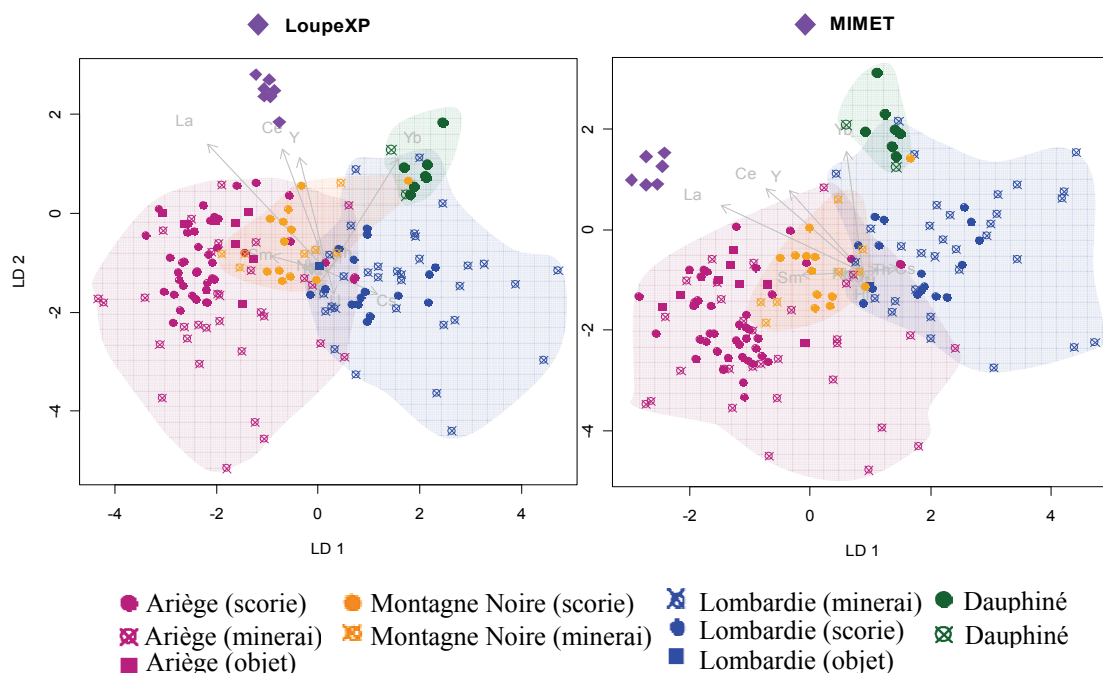
De plus, plus le nombre de classes considéré dans l'ADL sera important, moins la discrimination entre classes sera, semble t-il, évidente à visualiser. Aussi, si la signature de l'objet corrèle avec celle d'un espace sidérurgique dans les plans de projections, il y a lieu d'être attentif à ne pas définir abusivement une origine mais plutôt de privilégier l'une par rapport à l'autre puis, éventuellement, de vérifier l'hypothèse la plus probable par une analyse LD1 telle que nous l'avons présentée dans les paragraphes précédents. D'où la nécessité de prendre en compte dans l'analyse, l'ensemble des provenances possibles tout en se rapprochant au mieux d'un contexte archéologique bien défini.

D'après les observations apportées et détaillées dans la partie IV § 2.1, la comparaison des signatures doit s'effectuer entre le barycentre des Proj. $X_{OI}$  et l'extrémité du domaine des Proj. $X_{ES}$ . Toutefois, dans la suite de ce travail, nous ne chercherons pas à quantifier la manière

dont se séparent les classes de données dans le plan (LD1, LD2) comme nous avons pu le faire pour les projections sur l'axe LD1. En effet, nous constatons que l'examen visuel des projections des classes sur les plans apporte suffisamment d'information sur la structure des données (positions respectives des classes) pour s'en contenter.

Par conséquent, lorsque plusieurs espaces sidérurgiques seront comparés, une provenance sera dans un premier temps privilégiée. La recherche sera ensuite affinée en comparant les variables de l'objet d'origine inconnue uniquement à celles de l'espace sidérurgique privilégié dans l'abaque de compatibilité. Dans ce travail, ce type de comparaison ne pourra donc être appliqué qu'aux espaces ariégeois, lombard et andorran.

Enfin, pour s'assurer de la possibilité d'exclure un échantillon d'une origine possible, l'analyse discriminante a été appliquée à des échantillons n'appartenant pas à ces espaces sidérurgiques. Comme il a été montré que la séparation des classes était moins facile à visualiser lorsque qu'un nombre relativement important de classes était considéré, plusieurs classes d'espaces sidérurgiques ont été prises en compte dans l'ADL: l'Ariège, la Montagne Noire, la Lombardie et le Dauphiné. L'analyse ne se fait donc pas dans les meilleures conditions de visualisation de la discrimination pour les objets d'origine inconnue. Au contraire, nous nous trouvons dans les meilleures conditions pour montrer l'efficacité de la méthode pour ce qui est de l'exclusion. Les résultats obtenus pour les échantillons Mimet et Loupe lorraine, le premier produit à partir d'un minerai riche en manganèse, le second d'un minerai riche en phosphore, sont illustrés dans la Figure IV.25. La distinction entre l'objet et les espaces sidérurgiques observée sur un seul plan de projections est suffisante pour permettre l'exclusion de l'objet. Ainsi, si les projections de l'objet se distinguent de ceux des espaces sidérurgiques dans le plan (LD1, LD2) uniquement, alors il est possible de rejeter les hypothèses de provenance testées. C'est pourquoi, seuls les résultats obtenus sur le plan (LD1, LD2) sont représentés dans la Figure IV.25.



**Figure IV.25 – Analyse discriminante des variables  $X_{ij}$  de l'Ariège, la Montagne Noire, la Lombardie, le Dauphiné et des échantillons Mimet et Loupe lorraine. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)**

La lecture des résultats révèle que les projections associées aux objets se distinguent nettement du reste des données. Sur ce plan, aucune des signatures chimiques des objets ne peut donc être associée à l'une de celles des espaces sidérurgiques, permettant ainsi l'exclusion de telles origines.

En conclusion, l'ensemble des résultats obtenus pour les projections des observations des signatures chimiques sur l'axe LD1 ou les plans discriminants confirment la possibilité de procéder à des études de provenance sur les échantillons archéologiques d'origine inconnue. A l'issue de ce travail, nous disposons donc d'un outil méthodologique qui peut, dès lors, être appliqué à nos données.

## V. MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE

Nous proposons à présent de faire le bilan de la méthodologie que nous allons suivre pour comparer les signatures chimiques des espaces sidérurgiques et de l'objet d'origine inconnue sous étude.

## V.1. LE PREMIER FILTRE DES TENEURS ABSOLUES

L'analyse des minerais et scories des espaces sidérurgiques étudiés dans ce travail, ainsi que les inclusions de la loupe expérimentale obtenue à partir d'un minerai pyrénéen, met en évidence la présence d'un marqueur fort du point de vue des éléments majeurs : une teneur élevée en manganèse (jusqu'à 30%<sub>mass</sub> de MnO dans les inclusions des objets) pour les espaces sidérurgiques Ariège, Lombardie, Montagne Noire, Andorre et Dauphiné. Les produits issus de ces régions seront donc caractérisés par des inclusions riches en manganèse. Comme cela a été détaillé en début de chapitre (§ I.1.2), l'influence des contaminations sur la teneur en manganèse dans les scories, dues notamment à la cendre du charbon de bois, ne sera pas perceptible.

Par ailleurs, la teneur absolue en phosphore est donnée, dans la littérature, comme pouvant marquer également une origine spécifique (Leroy, 1997). Les espaces sidérurgiques étudiés dans ce travail se caractérisent par l'absence de phosphore. La comparaison des teneurs absolues en manganèse et phosphore peut ainsi servir de premier filtre pour discriminer les objets provenant de ces espaces par rapport aux autres régions. Pour illustration, les teneurs absolues en MnO et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans les échantillons issus des espaces ariégeois, lombard, dauphinois, andorran et de la Montagne Noire, sont comparées à celles obtenues dans les échantillons issus du Pays de Bray (Figure IV.26). Cette région, comme beaucoup d'autres régions de France, est caractérisée par un minerai chimiquement peu « typé » (Desaulty, 2008).

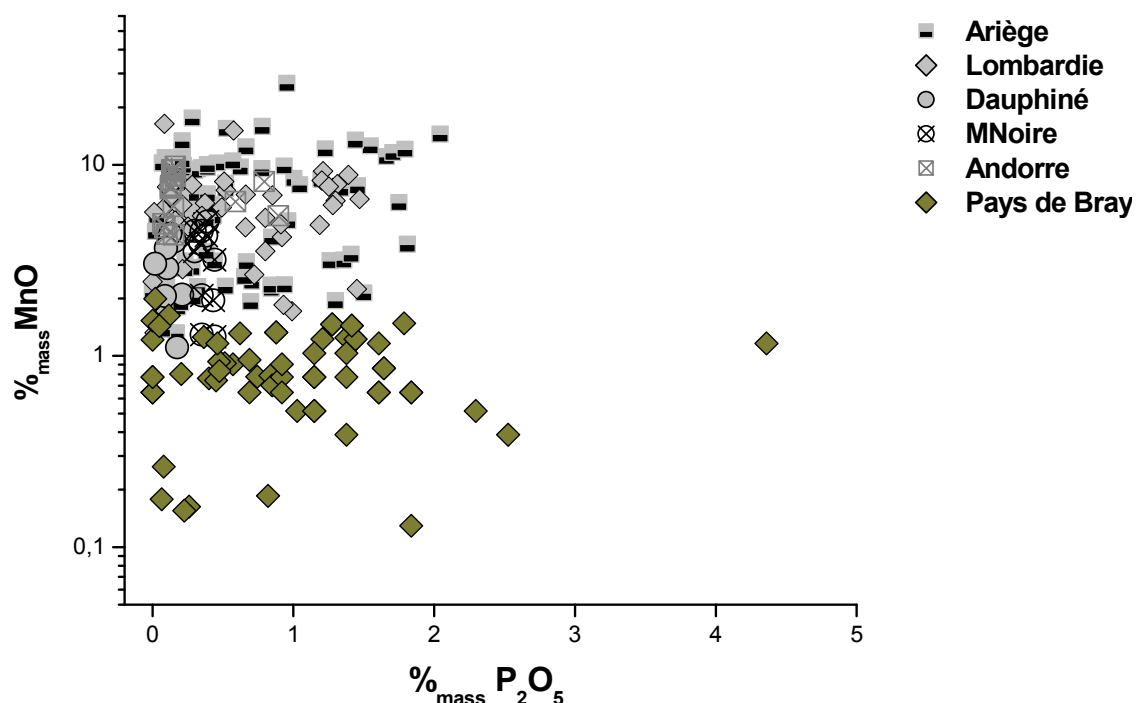


Figure IV.26 – Comparaison des teneurs des oxydes MnO et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dans les échantillons issus des espaces étudiés dans ce travail et ceux de la région du Pays de Bray

L'observation des teneurs absolues en ces éléments sert uniquement de premier filtre mais ne permet aucunement de déterminer précisément une origine<sup>170</sup>. Ces teneurs sont notamment utiles à l'élimination immédiate d'objets produits à partir d'un minerai n'ayant pas de signature forte en manganèse. Pour comparer plus finement la signature chimique de l'objet à celles des régions d'intérêt, il est ensuite nécessaire d'utiliser l'analyse multivariée.

## V.2. L'UTILISATION DE L'ANALYSE DISCRIMINANTE LINEAIRE

L'approche multivariée mise en place dans ce chapitre sera appliquée selon la méthodologie présentée dans la Figure IV.27, selon que l'on cherche à étudier la circulation d'un fer issu d'un espace sidérurgique, ici l'Ariège (premier cas d'application) ou l'approvisionnement en fer d'un site ou bâtiment donné, ici le Palais des Papes d'Avignon (deuxième cas d'application). Dans le Chapitre V, nous ferons donc référence à ces deux approches pour lesquelles les démarches méthodologiques appliquées seront respectivement nommées **démarche n°1** et **démarche n°2** telles qu'elles sont décrites dans la Figure IV.27

---

<sup>170</sup> Précisons cependant que ces teneurs absolues peuvent mettre en évidence, dans certains cas, des provenances distinctes.



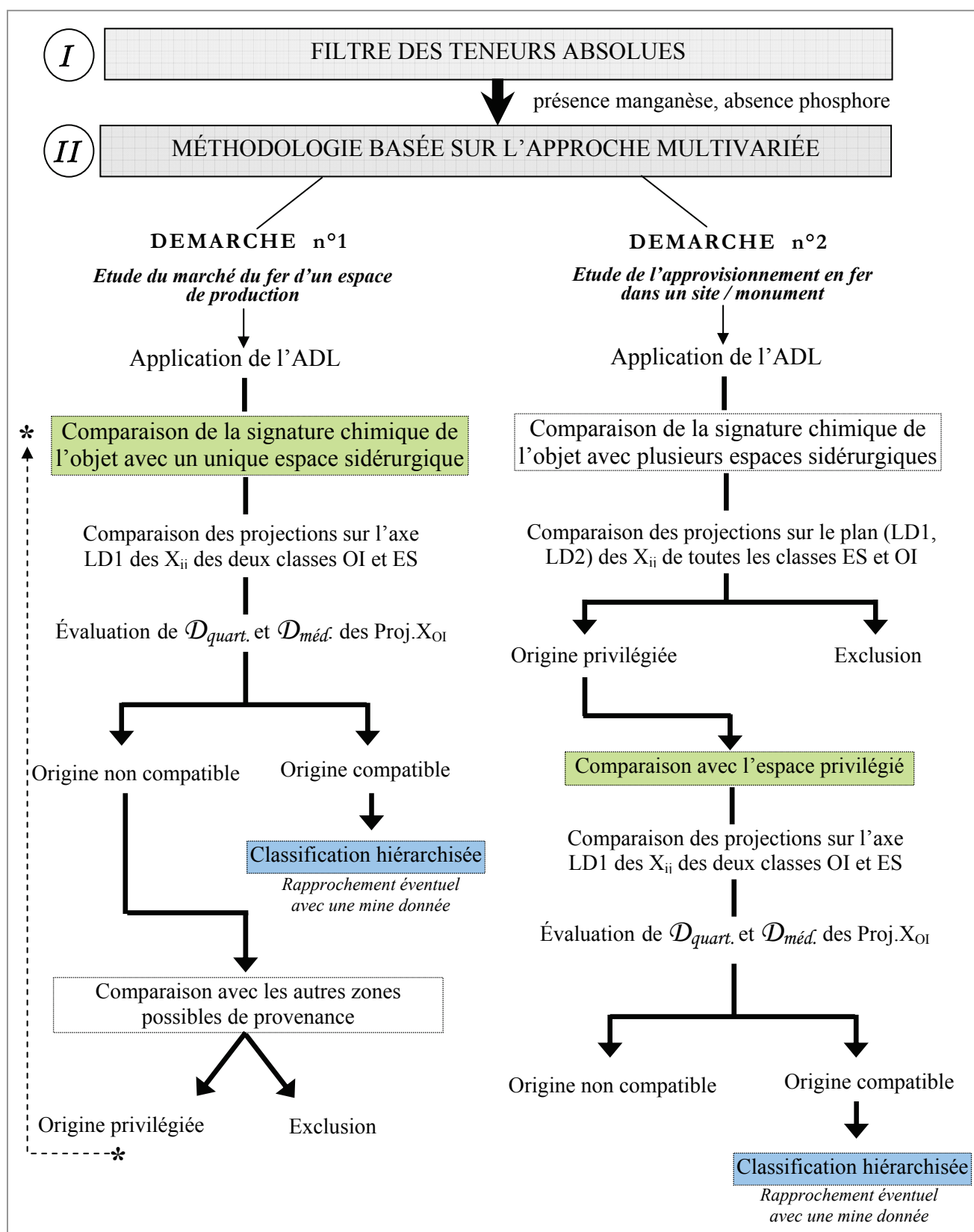


Figure IV.27 – Méthodologie générale basée sur l'approche multivariée mise en place dans ce travail

### V.3. LE CAS PARTICULIER DES PETITES INCLUSIONS

L'étude de provenance des armures dites lombardes, dans lesquelles sont piégées de très petites inclusions ( $<30\mu\text{m}$ ), est confrontée au problème du faible nombre d'éléments traces lithophiles non pollués détectés. Ce fait rend inaccessible la possibilité de tracer certains éléments traces dans les inclusions et par conséquent, d'utiliser la méthode multivariée. On ne peut donc se satisfaire de ces résultats pour déterminer une hypothèse de provenance.

Au contraire, il est possible de mettre en place plusieurs filtres, au même titre que celui défini par la comparaison des teneurs en  $\text{MnO}$  et  $\text{P}_2\text{O}_5$ , qui pourraient être utiles à l'exclusion immédiate d'une origine lombarde. Trois filtres, présentés ci-dessous, seront donc appliqués aux données de ces échantillons. Des conclusions pourront être apportées uniquement dans le cas favorable où les données des armures ne répondent pas aux critères de sélection imposés par ces filtres.

#### (1) *Filtre des teneurs absolues en éléments traces*

Dans un premier temps, les teneurs absolues en éléments traces quantifiées dans les inclusions seront confrontées à celles des échantillons de Lombardie. Pour ceux uniquement analysés en SR- $\mu\text{XRF}$  confocale, seules les teneurs des éléments Rb, Sr, Y et Zr seront comparées. Pour certains échantillons, les analyses en LA-ICP-MS ont parfois permis de quantifier d'autres éléments traces (Ba, Nb, Cs, La, Ce, Nd, Yb, Hf).

Une attention particulière sera portée aux concentrations en strontium et surtout en barium, dont la teneur élevée est l'une des caractéristiques de la majorité des échantillons lombards (voir § I.2.3 et Chapitre III § IV). Nous avons montré en effet que la teneur en barium était sensiblement plus élevée pour une majorité des minerais lombards. Cet élément pouvant être apporté au système par les pollutions extérieures, nous avons cependant vu qu'il était peu probable que celles-ci affectent notablement la composition de la scorie pour cet espace sidérurgique. Ces concentrations élevées ne permettent pas de caractériser l'espace lombard de manière absolue mais peuvent apporter certaines indications. Par exemple, leur absence dans les inclusions est un signe d'une incompatibilité de leurs signatures chimiques avec celles des minerais lombards examinés dans cette étude.

#### (2) *Filtres des rapports des éléments traces :*

##### ➤ *Inclusions uniquement analysées par SR- $\mu\text{XRF}$ confocale : **filtre du rapport Sr/Y***

Parmi les éléments traces dosés en SR- $\mu\text{XRF}$  confocale, deux peuvent se révéler intéressants pour les armures : l'yttrium et le strontium. L'yttrium appartient à la famille des éléments lithophiles non pollués. Pour le strontium, il a été mis en évidence que les échantillons lombards contiennent, d'une manière générale, des teneurs relativement élevées en cet élément. Si le strontium peut être contaminé par les cendres du charbon de bois et les parois, cette pollution est cependant peu perceptible pour les échantillons lombards. Dans la mesure où seuls ces éléments peuvent apporter des informations sur la provenance, nous examinerons

leur rapport en l'utilisant toutefois avec précaution. Des conclusions quant à l'exclusion pourront être tirées uniquement si les deux rapports sont suffisamment distincts.

➤ *Inclusions analysées par SR- $\mu$ XRF confocale et par LA-ICP-MS : **filtre des rapports des traces lithophiles non polluées***

Pour les armures analysées par SR- $\mu$ XRF confocale et LA-ICP-MS, les valeurs des rapports des éléments traces non pollués quantifiés dans les inclusions et les échantillons de Lombardie seront comparées. A ces éléments, sera ajouté le strontium. Les rapports utilisant l'élément barium seront également examinés.

# **Chapitre V :**

**PROVENANCE DES MATÉRIAUX FERREUX.  
APPLICATIONS ARCHÉOLOGIQUES  
ET HISTORIQUES**



## Chapitre V

### PROVENANCE DES MATÉRIAUX FERREUX. APPLICATIONS ARCHÉOLOGIQUES ET HISTORIQUES

L'ENSEMBLE DES RÉSULTATS OBTENUS DANS LES CHAPITRES PRÉCÉDENTS (II, III ET IV) nous ont permis de poser les fondations de ce travail et de mettre en place une méthodologie basée sur l'analyse multivariée afin de valider ou d'infirmer des hypothèses de provenance sur des objets archéologiques ferreux.

Il est à présent possible d'appliquer cette méthode afin d'apporter un éclairage sur la provenance de matériaux ferreux d'origine inconnue en conduisant notre réflexion selon les trois problématiques historiques exposées à l'issue de la revue bibliographique<sup>171</sup>. Dans un premier temps, nous avons choisi de considérer le marché du fer de l'espace de production ariégeois dont les études historiques ont pressenti la complexité entre le XIII<sup>e</sup> et le XV<sup>e</sup> siècle. Nous allons essayer d'appréhender cette complexité par une approche archéométrique en vérifiant la provenance d'objets retrouvés à l'échelle ariégeoise et plus lointaine. Dans ce but, l'origine d'objets ferreux mis au jour sur des sites castraux ariégeois sera considérée. Nous nous intéresserons également à la diffusion du fer ariégeois jusqu'à Capestang. En ce sens, des fers de construction de la collégiale Saint-Etienne de Capestang seront analysés. Ceci fera l'objet de la première partie de ce chapitre.

Le deuxième aspect que nous avons choisi de développer est l'étude de l'origine du fer utilisé pour la construction gothique médiévale. L'application portera sur le Palais des Papes à Avignon, situé dans une zone de diffusion commune des fers de différents espaces de production, dont l'Ariège et la Lombardie. Le choix de ce monument historique est d'autant

---

<sup>171</sup> A titre indicatif, deux études non exhaustives sur la provenance d'objets retrouvés à proximité de la Lombardie et d'origine à identifier, ainsi que celle de fers de construction de la cathédrale d'Amiens ont également été réalisées dans le cadre de ce travail et sont décrites dans les Annexes L et M. Pour le moment, ces études ont essentiellement pour but d'illustrer et de tester la méthodologie mise en place.

plus pertinent que le fer y est employé en grandes proportions et que de nombreux fers de construction sont liés à l'utilisation d'un minerai manganésifère. Nous tenterons ainsi, dans une deuxième partie, d'apporter un éclairage sur la fourniture des fers mis en œuvre dans la construction du palais.

Enfin, le dernier cas d'étude se propose de vérifier la provenance lombarde attribuée par les études stylistiques et techniques à des pièces d'armures, production spécifique de l'Italie du Nord qui était exportée à travers l'Europe. Nous confronterons les résultats de ces études à l'analyse des éléments traces pour vérifier la provenance lombarde d'échantillons d'armures fournis par le musée : The Wallace Collection (Londres). Dans cette troisième partie, nous avons vu que l'approche multivariée ne pourra pas être employée.

## **I. ÉTUDE D'UN ESPACE DE PRODUCTION ET DE LA CIRCULATION DE SES PRODUITS : L'ARIÈGE**

### **I.1. PRESENTATION DU CORPUS D'OBJETS FERREUX DE L'ESPACE LOCAL**

Le secteur d'étude couvre les deux principales zones de l'Ariège : le Couserans et le Vicdessos. Des objets archéologiques issus de différents sites des deux zones ont été analysés. Il s'agit de ceux du site de Castel-Minier qui, au-delà d'une installation de production de métaux ferreux, comprenait un château et une petite forge, séparés des ateliers de réduction, ainsi qu'une mine de plomb argentifère et des installations associées de traitement et de réduction du minerai argentifère. Les autres sites sont la fortification de Montréal-de-Sos basée dans le Vicdessos ainsi que les sites castraux de Mirabat et de Sainte-Catherine, édifiés dans le Couserans.

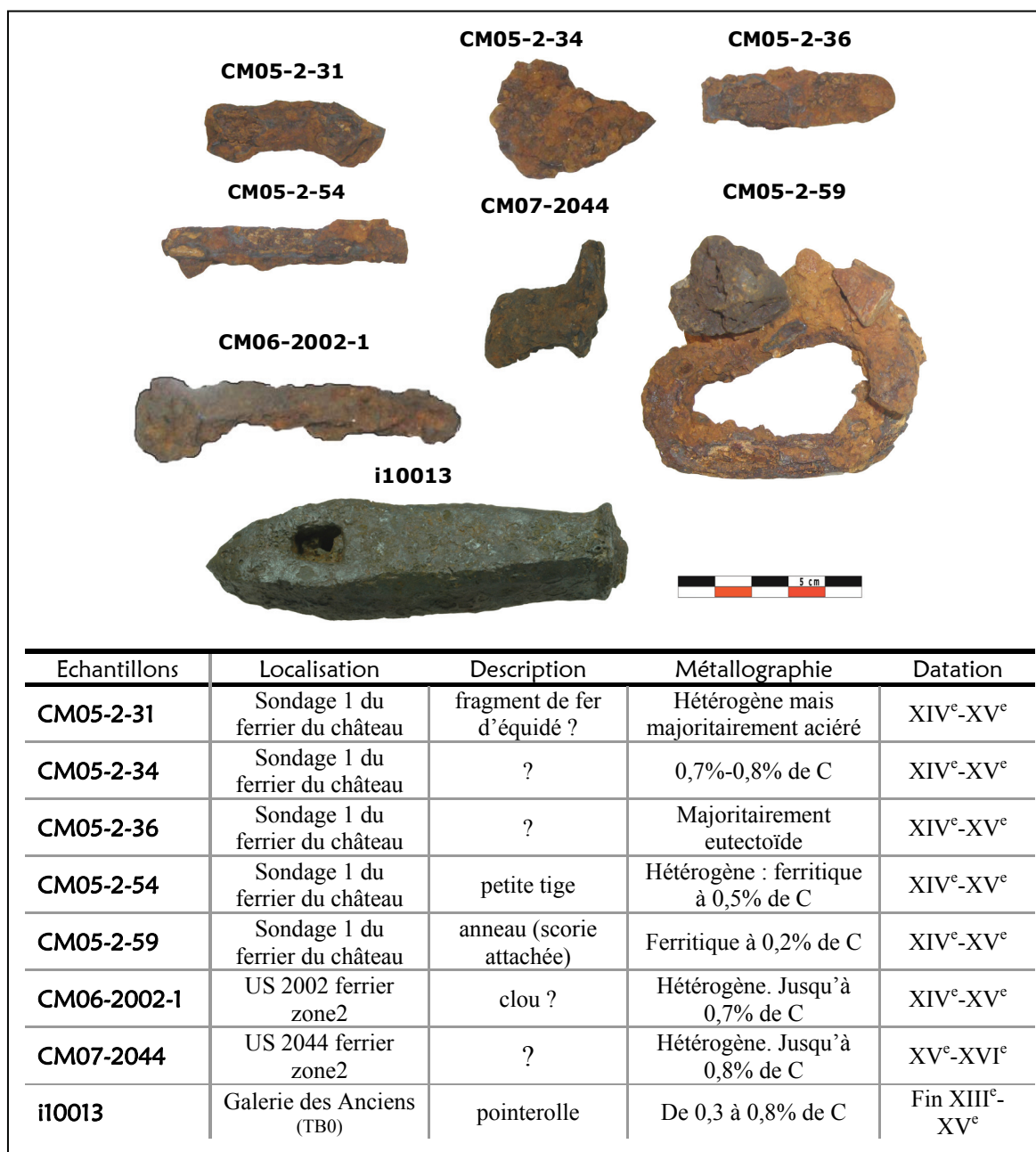
Afin d'appréhender la complexité du marché de l'espace ariégeois et mettre en exergue l'ouverture éventuelle de ce marché, nous avons choisi de sélectionner différents types d'objets, de forme plus ou moins élaborée : des clous, des fers de trait, etc. Rappelons que les sources historiques mentionnent l'existence de différentes qualités de matériaux qui sont recherchées sur les marchés des produits ferreux au Moyen Âge<sup>172</sup>. Ainsi, même dans une zone de production de fer, des produits spécifiques peuvent être importés et avoir une origine parfois lointaine<sup>173</sup>. Nous avons ainsi associé aux types d'objets précités des lames de couteaux qui ont pu nécessiter une qualité et une confection particulière. Une description des objets étudiés pour chacun des sites est présentée ci-dessous :

---

<sup>172</sup> Voir Annexe B.

<sup>173</sup> Par exemple, au XIV<sup>e</sup> siècle, le marchand Datini commercialisait des aciers lombards vers l'Italie, la Provence et l'Aragon (Braunstein, 2001).

■ Pour le site de Castel-Minier, nous avons vu qu'une grande majorité du mobilier métallique est à mettre en relation avec la production de l'atelier (voir Chapitre III § I.2.1). Néanmoins, des objets élaborés liés à la forge du château et des objets finis liés au château ou à la mine pourraient avoir une autre provenance. C'est pourquoi, nous avons choisi d'étudier l'origine de certains d'entre eux, seuls objets véritablement d'une origine inconnue sur le site. Huit de ces objets de forme travaillée et relativement peu corrodés ont été étudiés dans le cadre de ce travail. Leur description est présentée dans la Figure V.1. La localisation de leur prélèvement sur le plan général de fouilles a été présentée dans le Chapitre III § I.2.1.



**Figure V.1 – Objets du site de Castel-Minier non directement associés à la chaîne opératoire de production**



Certains de ces produits semblent être associés à la menuiserie ou la charpenterie (CM05-2-36, CM05-2-54 et CM06-2002-1). D'autres, en revanche, ont des formes plus spécifiques (CM05-2-34, CM05-2-31 et CM07-2044). Ces objets, de petite taille ou déjà élaborés, ne correspondent pas aux productions classiquement attribuées à une mouline connues par les textes<sup>174</sup>, qui sont plutôt des produits massifs sous la forme de barres, de plaques ou des ébauches (Verna, 2001). L'objet i10013 est une pointerolle mise au jour lors de travaux dans la galerie des Anciens des mines d'argent du site<sup>175</sup>.

▪ Le château de Montréal-de-Sos nous propose quantité et diversité d'éléments métalliques retrouvés en fouilles. Les pièces sont majoritairement de forme élaborée et avant tout liées à l'habitat et l'ameublement<sup>176</sup> (Guillot, 2006 ; 2007a ; 2007b ; 2008). Notre corpus d'étude est diversifié dans le but d'étudier la provenance des objets en fonction du type d'objets. Il représente donc les quatre fonctions des objets ferreux identifiées sur le site (Tableau V.1) :

- des fers de trait pour l'armement ou la chasse,
- des clous de charpente,
- des clous de maréchalerie, des fers d'équidé liés à l'équipement du cheval,
- des couteaux, une plaque de fer (Tableau V.1).

La totalité des objets sélectionnés sont présentés dans l'Annexe Q.

**Tableau V.1 – Corpus du mobilier ferreux du site de Montréal-de-Sos étudié dans ce travail (d'après N. Portet, *Le mobilier de Montréal-de-Sos, rapport 2007*)**

Contexte		Description du mobilier			
Zone	Echantillon	Nature	Fonction	Description	Datation typologique
6	29522	Fer de trait	équipement de guerre et de chasse	fer de trait	XIV <sup>e</sup> -XV <sup>e</sup>
6	29421	Clou de charpente	habitat et ameublement	clou de charpente à tige de section quadrangulaire et à tête en T	
6	29342	Plaque	indéterminé, détermination incertaine	plaque de fer de forme quadrangulaire	
6	29336	Clou de charpente	habitat et ameublement	clous de charpente à tête en batière	

<sup>174</sup> En effet, pour la mouline on trouve respectivement, des fers en barre ronde (*barra ferri rotunda*), des fers en plaque (*plata*), des fers plats (*merlaria*), des fers en verges (*virgae ferrea*, *virgae platae*) et des ébauches d'outils agricoles (*scapolones vomorum* et *ligonum*). Certains des produits de Castel-Minier, analysés dans ce travail, peuvent être rattachés à cette liste. Ce sont ces objets qui participent à la caractérisation de la signature chimique de l'Ariège (voir Chapitre III § I.2.1 et Chapitre IV partie III).

<sup>175</sup> Voir Téreygeol (2008) p.26-28.

<sup>176</sup> L'étude archéologique du mobilier ferreux du site de Montréal-de-Sos a été réalisée par N. Portet (archéologue, CNRS) et Marie-Agnès Raynaud (diplômée d'Archéologie médiévale).

Contexte		Description du mobilier			
Zone	Echantillon	Nature	Fonction	Description	Datation typologique
6	29566	Fer de trait	équipement de guerre et de chasse	fer de trait à douille, Type B de Serdon <sup>177</sup>	XIII <sup>e</sup> -XIV <sup>e</sup>
6	29431	Clou	habitat et ameublement	clou à tête pyramidale et à tige de section carrée	
6	29591	Fer de trait	équipement de guerre et de chasse	fer de trait à douille dont l'extrémité a été martelée <sup>178</sup>	
10 & 11	29409	Fer d'équidé	mobilier équestre	fer de mulet dont l'éponge est pourvue d'un crampon recourbé à angle droit (type 5A). Le fer présente une couverture large et une série de quatre étampures carrées par branche <sup>179</sup>	Post. Milieu XIV <sup>e</sup>
1	8889	Couteau	coutellerie	couteau à soie	
1	9227	Couteau	coutellerie	lame de couteau	
2	8844	Couteau	coutellerie	couteau à soie	
1	8858	Couteau	coutellerie	couteau à soie	

Pour les châteaux de Mirabat et de Sainte-Catherine, nous avons choisi d'étudier uniquement des clous, car on peut supposer que ces objets, souvent revendus par des professionnels de la petite métallurgie (cloutiers, ferrons), sont des témoignages des échanges dans les forges ou sur les marchés. De plus, par rapport au château de Montréal-de-Sos, étudier dans ce cas un seul de type d'objet peut nous permettre de mettre en évidence l'éventuelle diversité d'un approvisionnement.

- Pour le site de Mirabat, les clous proviennent d'une charpente effondrée au fond de la tour d'angle d'une citerne<sup>180</sup>. La citerne était en fonction au XIV<sup>e</sup> siècle pendant une courte période. Son occupation n'a pas dépassé le début du XV<sup>e</sup> siècle. Le matériel semble donc plutôt situé chronologiquement à la fin du XIII<sup>e</sup> - XIV<sup>e</sup> siècle. Sa description est présentée dans le Tableau V.2. La localisation des prélèvements ainsi que le détail de l'étude métallographique qui a été réalisée dans ce travail sont disponibles respectivement dans les Annexes C.4 et P.

<sup>177</sup> La douille de ce fer est large (dia. hampe 14 mm) et ouverte (ailerons), pourvue d'une pointe pyramidale sans étranglement entre la douille et la pointe. Ce fer appartient au type B de Serdon (Serdon, 2003) retrouvé à Pymont (Jura) dans une US datée du milieu du XIV<sup>e</sup> siècle et à Villy-le-Moutier (Côte d'Or) dans le deuxième quart du XIV<sup>e</sup> siècle.

<sup>178</sup> Cette pièce est fragmentaire et présente une déformation de l'extrémité proximale de la douille. Cela peut témoigner d'un détournement du fer de trait en pignon.

<sup>179</sup> Le fer de mulet est identifiable par sa tournure même si la détermination des hybrides reste délicate. Le fer, très usé en pince et en mamelle, semble pourvu de 8 étampures carrées de 7/7 mm. Les éponges sont munies de crampons repliés à angle droit (type 5a). Ce type de fer est postérieur au milieu du XIV<sup>e</sup> siècle.

<sup>180</sup> La description du site et du sondage de la citerne est disponible dans le rapport de fouilles 2006 du site (Lasnier, 2006).

**Tableau V.2 – Description du corpus des clous du château de Mirabat étudiés dans ce travail**

Echantillons	Localisation	Description	Métallographie	Datation
MIR1	Charpente effondrée de la citerne	Clou	Hétérogène : ferritique à 0,8% de C	Fin XIII <sup>e</sup> - XIV <sup>e</sup>
MIR2			Entièrement ferritique	
MIR3			Majoritairement ferritique	
MIR5			Entièrement ferritique	
MIR6			Majoritairement ferritique	
MIR7			Hétérogène : ferritique à ~0,3% de C sur les bords	
MIR8			Majoritairement ferritique, quelques zones à 0,1% de C	
MIR9			Hétérogène : aciéré de 0,1% à 0,8% de C. Très peu ferritique	
MIR10			Hétérogène : ferritique à 0,4% de C	
MIR11			Entièrement ferritique	
MIR12			Majoritairement ferritique	

- Sur le site de Sainte-Catherine, trois clous ont été analysés (Tableau V.3). Le lecteur pourra également se reporter à l'Annexe P pour leur étude métallographique.

**Tableau V.3 – Corpus des clous du château de Sainte Catherine étudiés dans ce travail**

Echantillons	Localisation	Description	Métallographie	Datation
Ste Cath n2	Sondage du <i>caput castr</i> (US 103)	Clou	Entièrement ferritique	Fin XIII <sup>e</sup> - début XIV <sup>e</sup>
Ste Cath n4			Hétérogène : Ferritique à ~0,4% C sur les bords	
Ste Cath n5			Entièrement ferritique	

## I.2. COMPATIBILITE AVEC UNE PROVENANCE ARIEGEOISE

### I.2.1. Comparaison des signatures chimiques avec celle de l'Ariège

Nous allons comparer la signature chimique des inclusions des objets précédemment décrits à celle de l'Ariège en suivant les différentes étapes de la méthodologie mise en place dans le Chapitre IV partie V.

L'application du filtre des teneurs absolues en oxydes de manganèse et de phosphore est une première étape. Pour les objets, chaque point représente une moyenne pondérée de la composition d'une cinquantaine d'inclusions<sup>181</sup>. Sont donc confrontées les teneurs moyennes pondérées en oxydes de manganèse (%<sub>mass</sub> MnO\*) et de phosphore (%<sub>mass</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>\*) des inclusions des objets avec celles du corpus représentatif de l'Ariège. Les résultats sont reportés dans la Figure V.2 et la Figure V.3. Nous constatons que la majorité des objets présentent des inclusions aux concentrations compatibles avec les teneurs des échantillons ariégeois. Seuls les échantillons MdS n°29431(Figure V.2) et MIR5 (Figure V.3) peuvent être exclus par ce filtre. En effet, pour le clou de charpente MdS n°29431, les oxydes de manganèse n'ont pas été détectés dans les inclusions en quantité suffisante ( $\sim 0,4\%$ <sub>mass</sub> MnO\*) et, de plus, les teneurs en phosphore sont assez élevées. Cet objet lié à l'habitat ne provient donc pas de l'espace ariégeois. Pour le clou MIR5, on remarque une concentration particulièrement élevée en phosphore ( $\sim 4\%$ <sub>mass</sub> P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>\*). En raison de cette teneur importante comparée à celles des échantillons de l'Ariège, MIR5 peut également être éliminé. Il n'a pu être produit à partir d'un minerai ariégeois.

La comparaison des rapports des autres éléments majeurs détectés dans les inclusions, pour chacun des échantillons, est présentée dans les Annexes N (N.2, N.3, N.4, N.5). Aucune particularité de composition n'a pu être mise en évidence pour ces objets.

<sup>181</sup> Pour éviter l'« effet pépité » causé par les plus petites inclusions (Cf. Chapitre II § III.3.2).

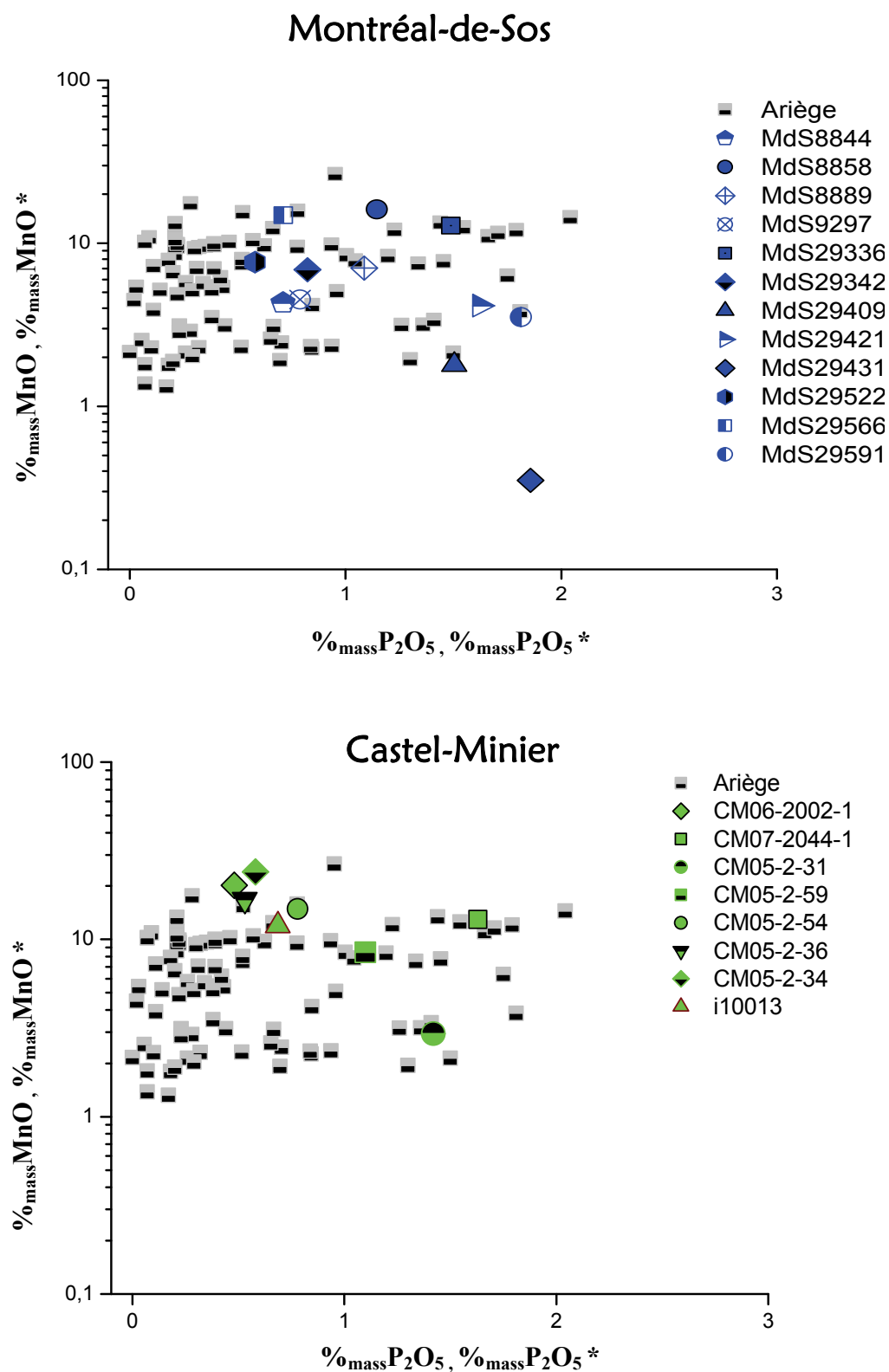


Figure V.2 – Comparaison des teneurs (moyennes pondérées) en MnO ( $MnO^*$ ) et  $P_2O_5$  ( $P_2O_5^*$ ) des échantillons définissant la signature de l'Ariège et des objets des sites de Montréal-de-Sos et de Castel-Minier (EDS)

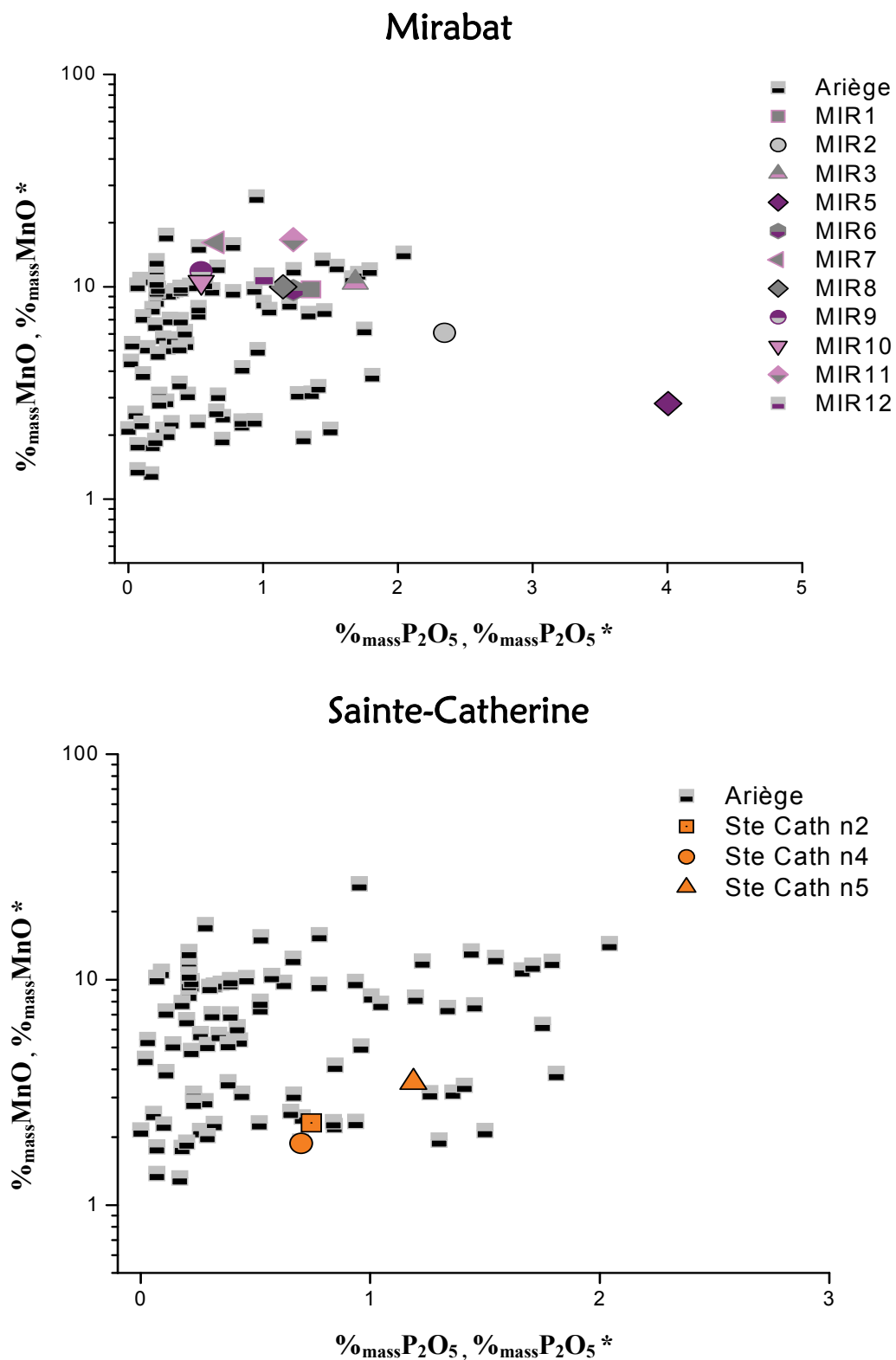


Figure V.3 – Comparaison des teneurs (moyennes pondérées) en MnO (MnO\*) et P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>\*) des échantillons définissant la signature de l'Ariège et des objets des sites de Mirabat et de Sainte-Catherine (EDS)

Les objets qui n'ont pu être éliminés par le filtre des teneurs en oxydes de manganèse et de phosphore vont être à présent étudiés conformément à la démarche n°1, établie en deux étapes, de la méthodologie par approche multivariée développée et décrite dans le Chapitre IV § V.2.

Ainsi, dans une première étape, nous pourrions vérifier si ces objets sont compatibles ou non avec une origine ariégeoise. Pour l'ensemble des résultats de l'analyse discriminante, les graphiques représentant les distributions des projections sur l'axe le plus discriminant (LD1) seront consignés dans les Annexes F (F.1, F.2, F.3, F.4). Dans ce qui suit, nous nous attacherons à décrire, site après site, les valeurs obtenues pour les distances médiane et quartile séparant les Proj.X<sub>OI</sub> de l'observation la plus proche du domaine de définition des Proj.X<sub>ES.Ariège</sub>.

#### ○ Castel-Minier

Les valeurs de ces distances pour les objets mis au jour sur le site de Castel-Minier sont réunies dans le Tableau V.4.

**Tableau V.4 – Distances de la médiane et du troisième quartile des Proj.X<sub>OI</sub> au domaine des Proj.X<sub>ES.Ariège</sub> sur l'axe LD1 pour les objets du site de Castel-Minier**

Echantillons	CM05-2-34	CM05-2-36	CM05-2-54	CM05-2-59
$D_{méd.}$	1,03	-0,62	0,24	-0,56
$D_{quart.}$	-0,01	-0,69	-0,45	-0,67
Echantillons	CM05-2-31	CM06-2002-1	CM07-2044-1	i10013
$D_{méd.}$	7,88	7,69	-0,48	-0,21
$D_{quart.}$	6,92	6,53	-1,35	-0,38

$D_{méd.}$  : distance de la médiane des Proj.X<sub>OI</sub> au domaine des Proj.X<sub>ES.Ariège</sub>.

$D_{quart.}$  : distance du troisième quartile des Proj.X<sub>OI</sub> au domaine des Proj.X<sub>ES.Ariège</sub>.

$D_{méd.} \leq 0,27$	$0,27 < D_{méd.}$	$0,27 < D_{méd.} < 1,16$	$D_{méd.} \geq 1,16$
$D_{quart.} \leq 0,01$	$D_{quart.} < 0,01$	$0,01 < D_{quart.} < 0,92$	$D_{quart.} \geq 0,92$
Compatible	Probable	Indéterminé	Non compatible

Ces distances sont ensuite reportées dans le graphique représentant les différents domaines de compatibilité avec une provenance ariégeoise tel qu'il a été défini dans le Chapitre IV § IV.5 (Figure V.4).

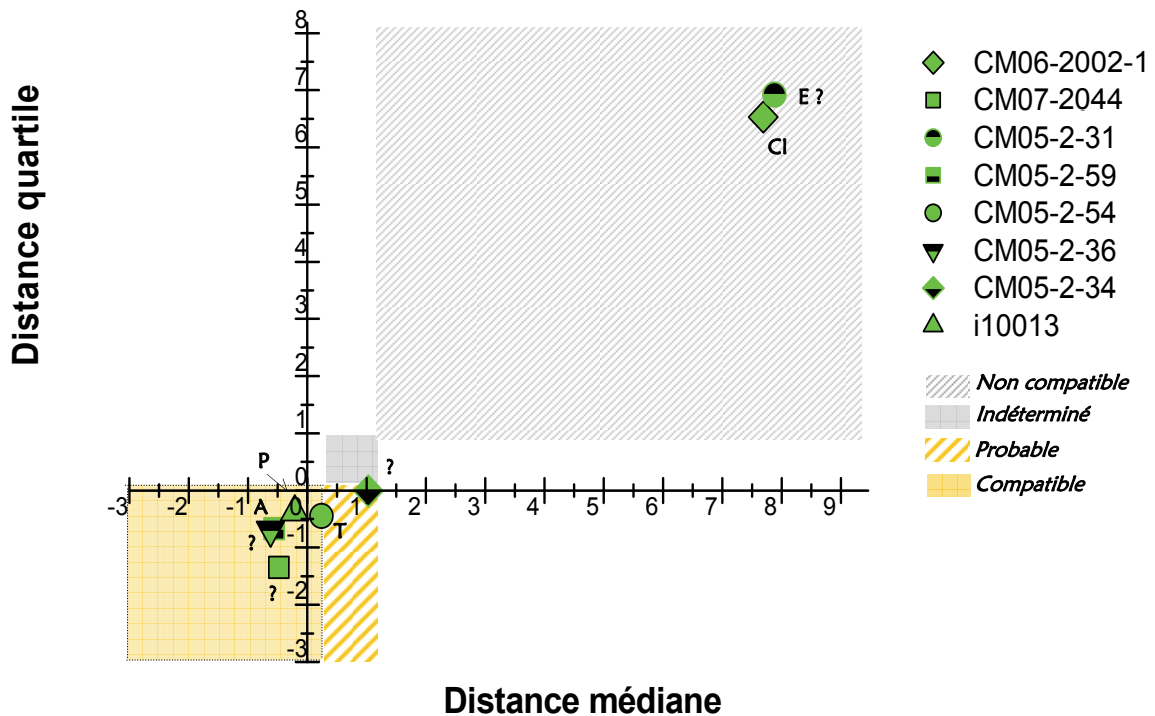


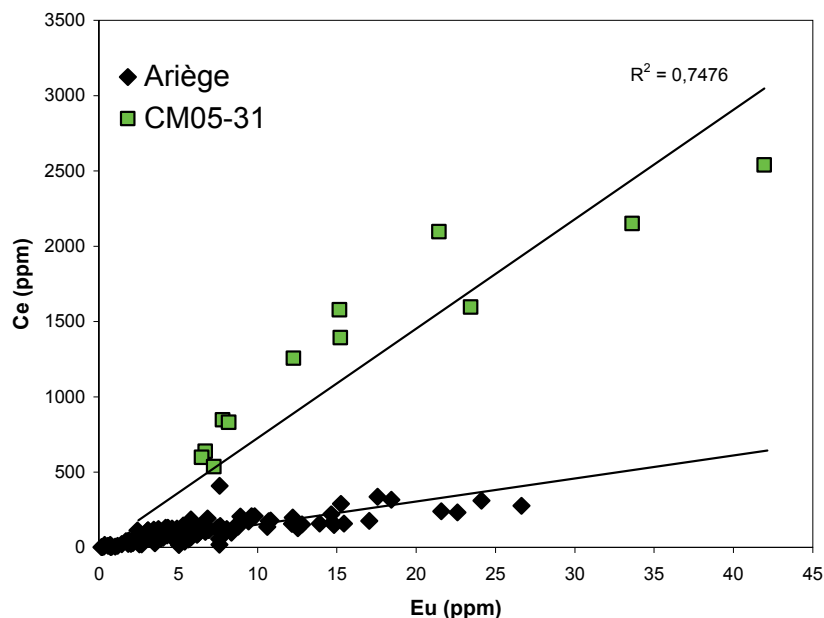
Figure V.4 – Test de compatibilité avec une origine ariégeoise en fonction des distances médiane et quartile pour les objets du site de Castel-Minier. Le type d'objet est reporté sous la notation : A pour Anneau, Cl pour Clou, T pour Tige, P pour Pointerolle, E pour fer d'Equidé et ? pour non identifié

Pour les individus CM07-2044, CM05-2-36, CM05-2-59, CM05-2-54 et i10013, les distances appartiennent clairement au domaine défini comme compatible avec une origine ariégeoise. L'objet CM05-2-34 présente quant à lui des distances qui se situent légèrement en dehors du domaine ariégeois. Elles appartiennent au domaine défini dans le Chapitre IV comme étant probablement ariégeois. Nous pouvons ainsi vraisemblablement supposer une origine ariégeoise pour cet objet. En revanche, deux d'entre eux, un clou (CM06-2002-1) et un fragment de fer - peut être un fer d'équidé (CM05-2-31) -, ont des distances nettement éloignées des deux derniers domaines. Ces écarts correspondent aux distances permettant sans aucun doute l'exclusion des objets car appartenant au domaine « non compatible ». Les deux échantillons ne proviennent vraisemblablement pas d'Ariège et n'ont donc pas été produits sur le site de Castel Minier. Les résultats de l'analyse discriminante, consignés dans l'Annexe G nous donnent les coefficients des fonctions discriminantes (combinaisons linéaires des variables élémentaires). Pour l'objet CM05-2-31, par exemple, la variable élémentaire ( $X_{ij}$ )<sup>182</sup> qui contribue le plus à la caractérisation de l'axe LD1 est celle du Ce (coefficient de -5,65). Cette variable semble ainsi permettre de discriminer l'objet CM05-2-31 de l'Ariège. Afin de vérifier ces observations, nous décidons de comparer les signatures de l'objet et de l'espace

<sup>182</sup> Rappelons que le  $X_{ij}$  d'un élément correspond à la transformation logarithmique du rapport de la teneur de l'élément sur la moyenne des teneurs en Y, La, Ce, Sm, Eu :  $X_{ij} = \log \left[ \frac{E_{ij}}{G(E_i)} \right]$  (Cf. Chapitre IV § II.1).



ariégeois en bivarié, grâce au rapport formé par l'élément Ce et un des éléments intervenant dans le dénominateur de l'expression du  $X_{ij}$  : Eu (Figure V.5). On constate en effet que les deux signatures ne sont clairement pas compatibles.



*Figure V.5 – Rapport formé par les éléments Eu et Ce permettant de discriminer l'objet CM05-2-31 de l'espace de production ariégeois (INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS)*

Nous voyons, ici, que les résultats obtenus à partir de l'analyse multivariée permettent, dans le cas d'une exclusion, de mettre dans certains cas facilement en évidence les diagrammes bivariés expliquant cette exclusion.

#### ○ Montréal-de-Sos

Le Tableau V.5 reporte les valeurs des distances médiane et quartile des projections des  $X_{ij}$  pour les inclusions des objets de Montréal-de-Sos et la Figure V.6 montre la compatibilité de chaque objet avec une origine ariégeoise en fonction de ces distances.

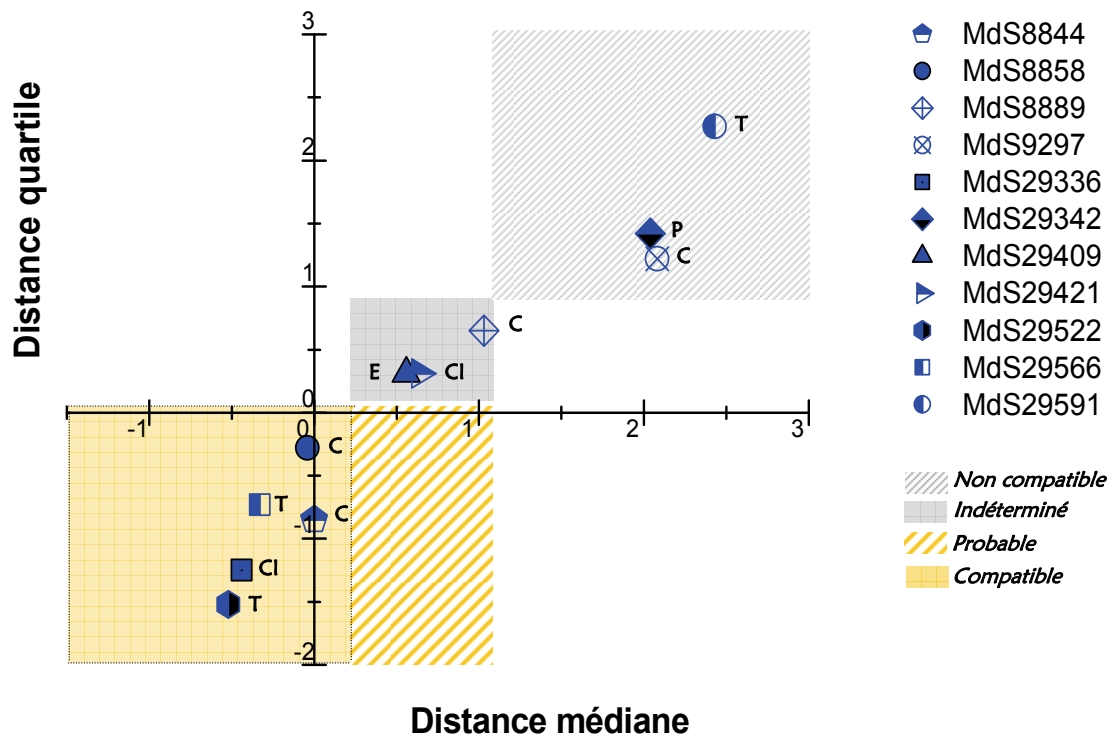
**Tableau V.5 – Distances de la médiane et du troisième quartile des Proj. $X_{OI}$  au domaine des Proj. $X_{ES,Ariège}$  sur l'axe LD1 pour les objets du site de Montréal-de-Sos**

Echantillons MdS	8844	8858	8889	9297
$\mathcal{D}_{méd.}$	0,00	-0,04	1,03	2,08
$\mathcal{D}_{quart.}$	-1,37	-0,28	0,65	1,22
Echantillons MdS	29336	29342	29409	29421
$\mathcal{D}_{méd.}$	-0,44	2,04	0,56	0,64
$\mathcal{D}_{quart.}$	-1,25	1,42	0,31	0,30
Echantillons MdS	29522	29566	29591	
$\mathcal{D}_{méd.}$	-0,52	-0,33	2,43	
$\mathcal{D}_{quart.}$	-1,52	-0,73	2,27	

$\mathcal{D}_{méd.}$  : distance de la médiane des Proj. $X_{OI}$  au domaine des Proj. $X_{ES,Ariège}$ .

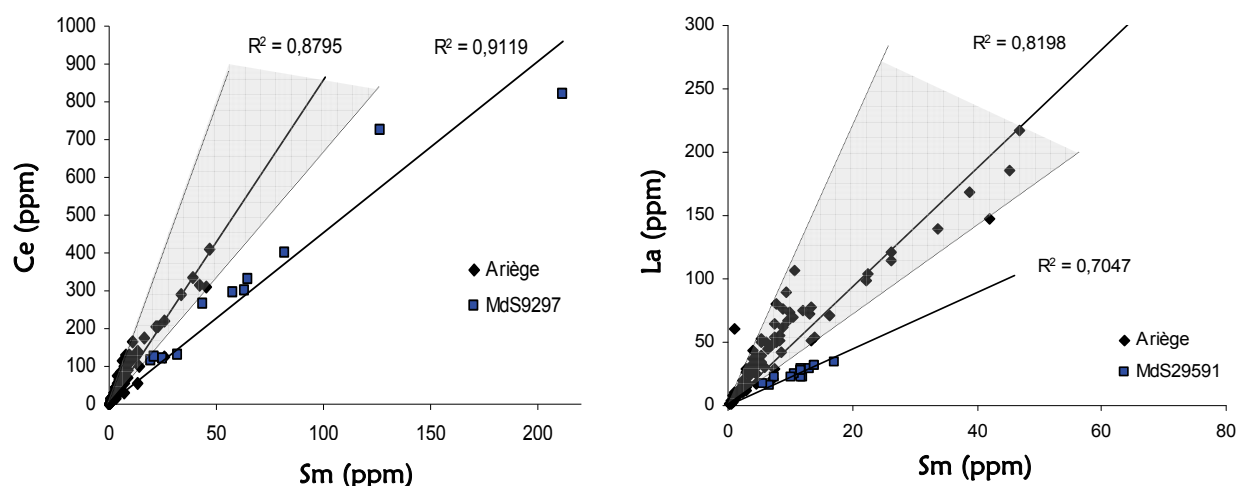
$\mathcal{D}_{quart.}$  : distance du troisième quartile des Proj. $X_{OI}$  au domaine des Proj. $X_{ES,Ariège}$ .

$\mathcal{D}_{méd.} \leq 0,27$	$0,27 < \mathcal{D}_{méd.}$	$0,27 < \mathcal{D}_{méd.} < 1,16$	$\mathcal{D}_{méd.} \geq 1,16$
$\mathcal{D}_{quart.} \leq 0,01$	$\mathcal{D}_{quart.} < 0,01$	$0,01 < \mathcal{D}_{quart.} < 0,92$	$\mathcal{D}_{quart.} \geq 0,92$
Compatible	Probable	Indéterminé	Non compatible



**Figure V.6 – Test de compatibilité avec une origine ariégeoise en fonction des distances médiane et quartile pour les objets du site de Montréal-de-Sos. Le type d'objet a été reporté sous la notation : C pour Couteau, T pour fer de Trait, Cl pour Clou, P pour Plaque, et E pour fer d'Equidé**

Trois groupes d'objets se distinguent sur le graphique. L'origine de certains individus est compatible avec une origine ariégeoise. Il s'agit des objets MdS8844, MdS8858, MdS29336, MdS29522, et MdS29566. En revanche, pour d'autres échantillons (MdS29409, MdS29421 et MdS8889), les distances se situent dans le domaine « indéterminé » pour lequel il n'est pas possible de conclure sur la compatibilité. De ce fait, une provenance ariégeoise ne peut être rejetée, ni validée, pour ces objets. Enfin, les trois derniers individus (MdS29591, MdS9297 et MdS29342,) sont, sans aucun doute, non ariégeois. Les résultats de l'analyse discriminante (Annexe G) montrent que, pour les deux objets MdS9297 et MdS29591, la variable  $X_{ij}$  associée au Sm est celle qui caractérise le plus l'axe LD1 (coefficients de -3,27 et -3 respectivement). La variable Sm serait donc capable de discriminer ces objets de l'Ariège. Ces observations sont vérifiées à l'aide de diagrammes bivariés présentés dans la Figure V.7.



**Figure V.7 – Rapports formés par les éléments Ce/Sm et La/Sm permettant de discriminer respectivement les objets MdS9297 et MdS29591 de l'espace de production ariégeois (INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS)**

### ○ Mirabat

Les résultats des projections des  $X_{ij}$  sur l'axe discriminant LD1 pour les clous du château de Mirabat, sont illustrés dans la Figure V.8 et consignés dans le Tableau V.6.

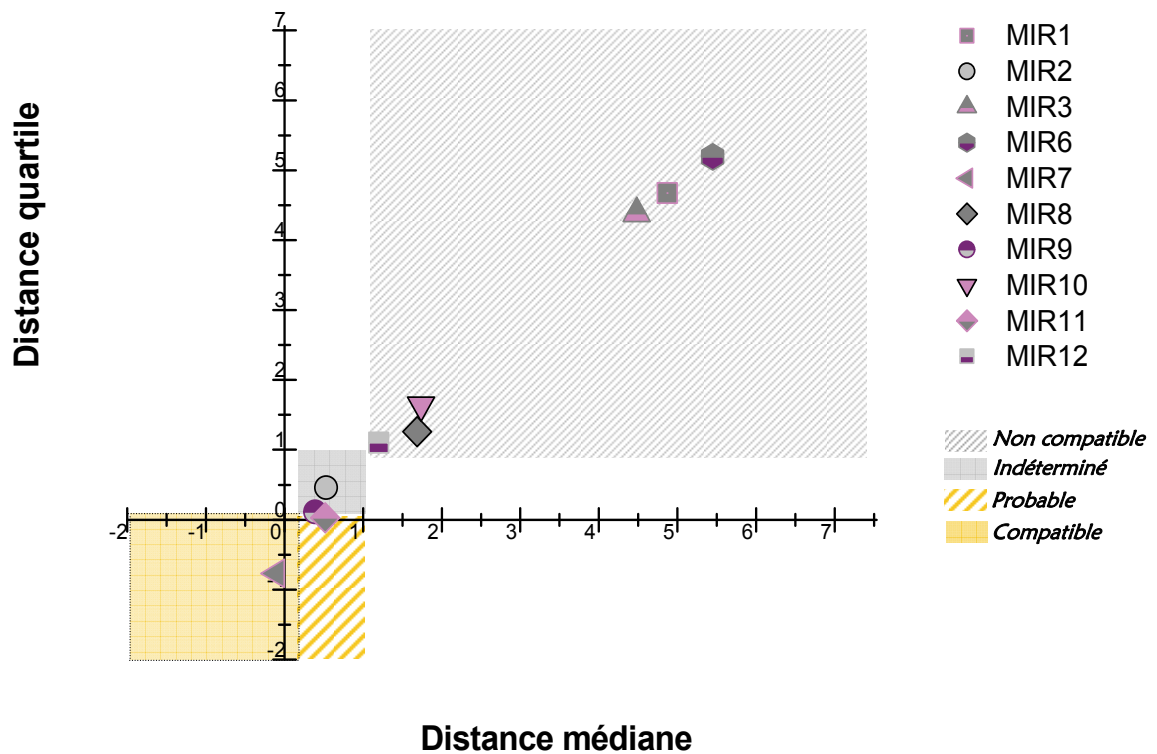
**Tableau V.6 – Distances de la médiane et du troisième quartile des Proj. $X_{OI}$  au domaine des Proj. $X_{ES.Ariège}$  sur l'axe LD1 pour les objets du site de Mirabat**

Echantillons	MIR1	MIR2	MIR3	MIR6	MIR7
$D_{méd.}$	4,87	0,53	4,48	5,45	-0,10
$D_{quart.}$	4,67	0,46	4,38	5,19	-0,77
Echantillons	MIR8	MIR9	MIR10	MIR11	MIR12
$D_{méd.}$	1,69	0,39	1,74	0,52	1,20
$D_{quart.}$	1,26	0,11	1,64	0,03	1,10

$D_{méd.}$  : distance de la médiane des Proj. $X_{OI}$  au domaine des Proj. $X_{ES.Ariège}$ .

$D_{quart.}$  : distance du troisième quartile des Proj. $X_{OI}$  au domaine des Proj. $X_{ES.Ariège}$ .

$D_{méd.} \leq 0,27$	$0,27 < D_{méd.}$	$0,27 < D_{méd.} < 1,16$	$D_{méd.} \geq 1,16$
$D_{quart.} \leq 0,01$	$D_{quart.} < 0,01$	$0,01 < D_{quart.} < 0,92$	$D_{quart.} \geq 0,92$
Compatible	Probable	Indéterminé	Non compatible



**Figure V.8 – Test de compatibilité avec une origine ariégeoise en fonction des distances médiane et quartile pour les clous du site de Mirabat**

A la lumière de ces résultats, quatre groupes d'objets se différencient. En premier lieu, il y a ceux pour lesquels une origine ariégeoise peut être rejetée sans doute possible (MIR1, MIR3, MIR6, MIR8, MIR10 et MIR12). Ces derniers échantillons se séparent de deux manières distinctes, ce qui pourrait témoigner d'origines diverses. Ensuite, un seul clou (MIR7) peut

être, originaire de l'espace ariégeois. Enfin, les distances attribuées aux clous formant le dernier groupe (MIR2, MIR9, MIR11) se situent dans le domaine de compatibilité « indéterminé ». Par conséquent, nous ne pouvons exclure le fait que ces objets puissent être de provenance ariégeoise mais l'exclusion est toutefois autant possible. *In fine*, au maximum quatre clous sur dix ont potentiellement été élaborés à partir d'un minerai ariégeois.

### ○ Sainte-Catherine

Pour le dernier site, le château de Sainte-Catherine, les résultats de l'analyse discriminante relatifs aux clous sont exposés dans le Tableau V.7.

**Tableau V.7 – Distances de la médiane et du troisième quartile des  $Proj.X_{OI}$  au domaine des  $Proj.X_{ES,Ariège}$  sur l'axe  $LD_1$  pour les objets du site de Sainte-Catherine**

Echantillons	Ste Cath n°2	Ste Cath n°4	Ste Cath n°5
$\mathcal{D}_{méd.}$	2,66	-0,02	7,53
$\mathcal{D}_{quart.}$	1,76	-0,21	7,35

$\mathcal{D}_{méd.}$  : distance de la médiane des  $Proj.X_{OI}$  au domaine des  $Proj.X_{ES,Ariège}$ .

$\mathcal{D}_{quart.}$  : distance du troisième quartile des  $Proj.X_{OI}$  au domaine des  $Proj.X_{ES,Ariège}$ .

$\mathcal{D}_{méd.} \leq 0,27$	$0,27 < \mathcal{D}_{méd.}$	$0,27 < \mathcal{D}_{méd.} < 1,16$	$\mathcal{D}_{méd.} \geq 1,16$
$\mathcal{D}_{quart.} \leq 0,01$	$\mathcal{D}_{quart.} < 0,01$	$0,01 < \mathcal{D}_{quart.} < 0,92$	$\mathcal{D}_{quart.} \geq 0,92$
Compatible	Probable	Indéterminé	Non compatible

Les distances médiane et quartile séparant les domaines de projections des  $X_{ij}$  des objets et de l'Ariège, montrent qu'un seul des trois clous (Ste Cath n°4) serait de provenance ariégeoise (Figure V.9). Pour les deux clous restants, les valeurs élevées de ces distances permettent de rejeter définitivement une telle provenance. Par ailleurs, notons que ces valeurs sont distinctes pour Ste Cath n°2 et Ste Cath n°5, indiquant potentiellement une origine différente pour les deux objets.

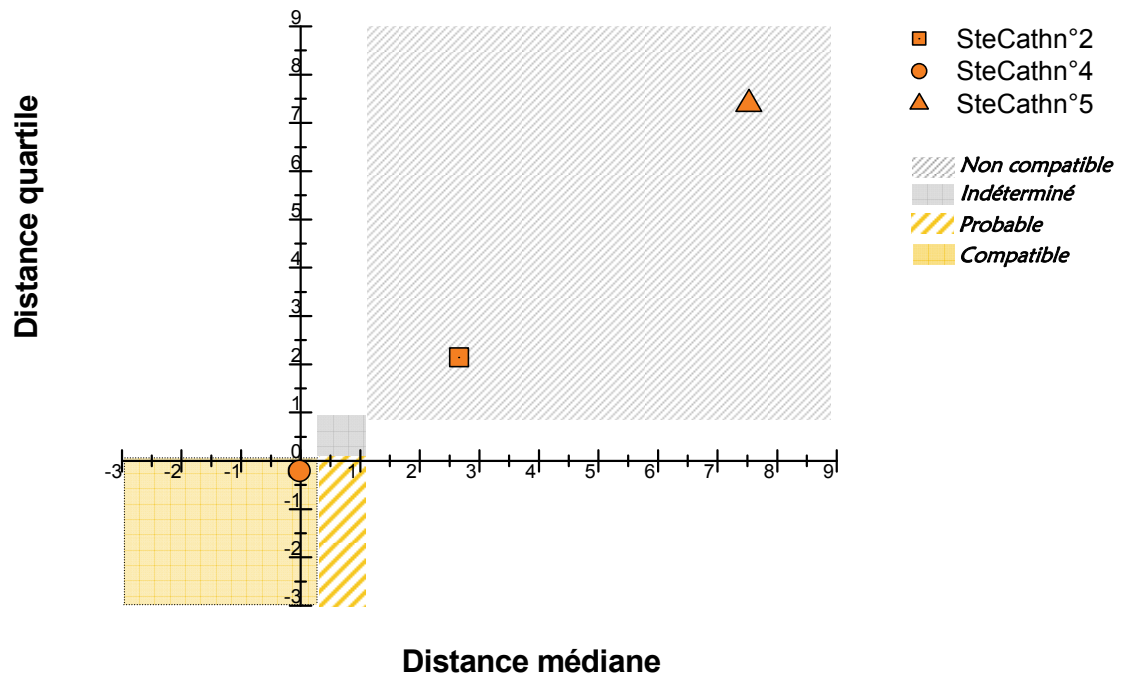


Figure V.9 – Test de compatibilité avec une origine ariégeoise en fonction des distances médiane et quartile pour les objets du site de Sainte Catherine

### I.2.2. Comparaison des signatures chimiques avec celles de chacune des vallées ariégeoises

Il a été montré, dans le Chapitre IV § III.3, que les signatures des sites utilisant des minerais de Riverenert et du Rancié<sup>183</sup> étaient discernables en utilisant la classification hiérarchisée. Ainsi, toujours en suivant la démarche n°1 de la méthodologie générale exposée en fin de Chapitre IV, nous pouvons appliquer ici cette analyse sur les objets identifiés comme ariégeois afin d'effectuer un éventuel rapprochement entre les objets et l'une de ces deux zones (Figure V.10).

Sur le dendrogramme obtenu, les signatures des mines des deux vallées ont été encadrées. Les occurrences hors signatures correspondent aux minerais pour lesquels plusieurs teneurs élémentaires sont en limite de détection (voir Chapitre IV § III.2).

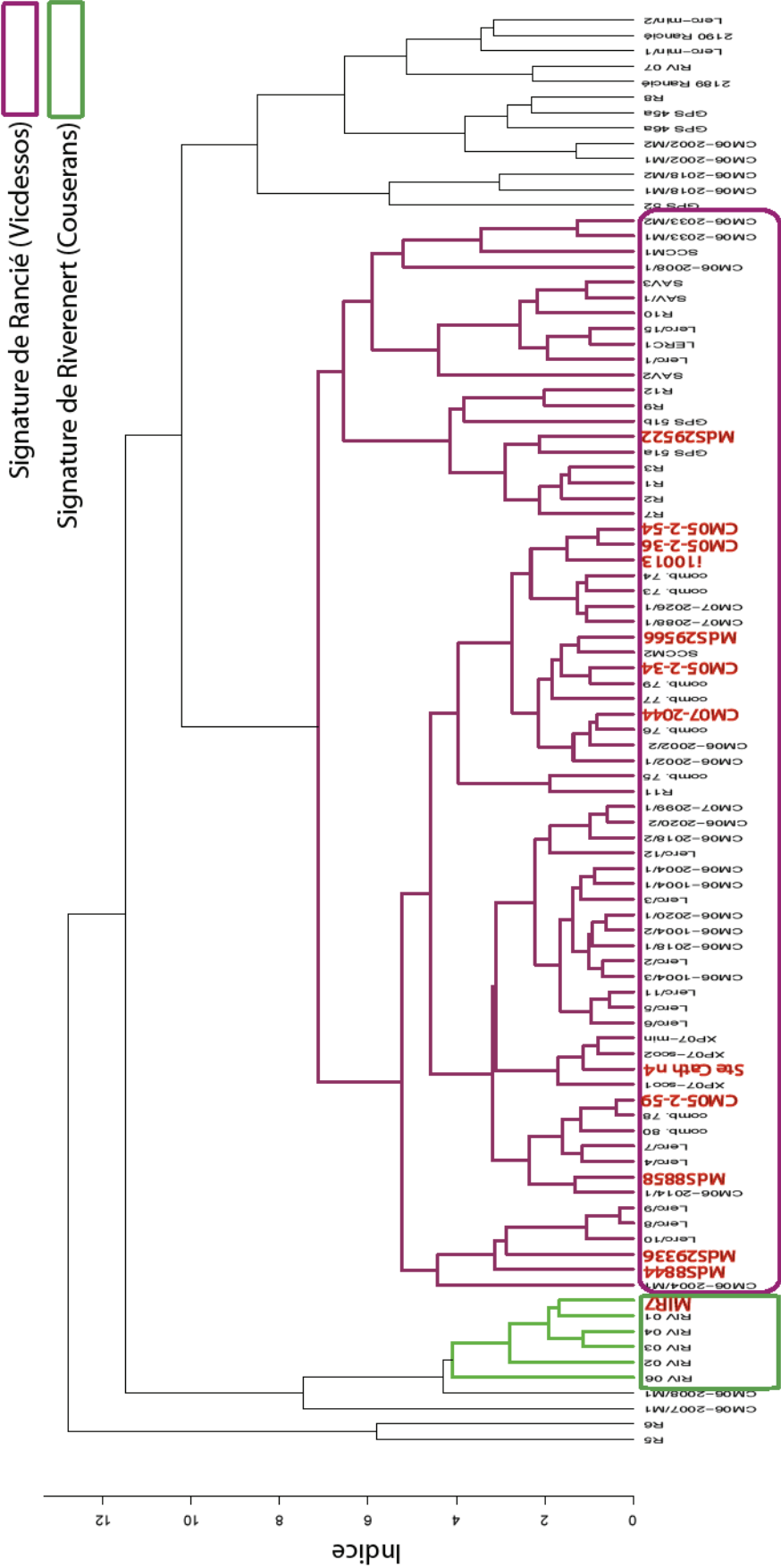
Le dendrogramme montre que les indices des distances euclidiennes entre les objets des deux sites, de Castel-Minier et de Montréal-de-Sos, et les échantillons du bassin de Vicdessos sont très faibles. Cela signifie que les observations sont proches dans l'espace multivarié et donc que les signatures de ces objets sont assimilables à celle du minerai issu de cette vallée plutôt que de la mine de Riverenert (Couserans). Ces résultats confirment, de manière prévisible, la

<sup>183</sup> Cf. Chapitre IV § III.3.

grande hégémonie de la mine de Rancié pour les fournitures du minerai de certains sites de production de l'Ariège. En revanche, la distance euclidienne entre le clou MIR7 et le groupe des échantillons de Riverenert est plus faible que celle entre ce clou et le groupe de Vicdessos. Son héritage chimique est donc plus proche de la signature géochimique du minerai de la mine identifiée à Riverenert<sup>184</sup>. Ce résultat illustrerait ainsi l'utilisation du minerai local auprès des quelques sources d'approvisionnement propres en minerai dans la vallée du Couserans.

---

<sup>184</sup> Rappelons que Riverenert fut un centre d'exploitation du minerai de fer depuis l'Antiquité jusqu'aux XVI<sup>e</sup>-XVII<sup>e</sup> siècles (Jarrier, 1993).



**Figure V.10 – Classification hiérarchisée des  $X_{ij}$  de l'Ariège et des objets pouvant être originaires de l'Ariège**



## I.3. PROVENANCE DES OBJETS NON ARIEGEOIS

Concernant les échantillons de signature chimique non compatible avec l'Ariège ou de compatibilité indéterminée, d'autres provenances potentielles liées à des minerais au manganèse peuvent être considérées et testées ici. Les espaces producteurs voisins de l'Andorre et de la Montagne Noire, de part leur proximité, auraient pu en être à l'origine<sup>185</sup>. Il faut néanmoins rester prudent pour l'hypothèse d'une fourniture andorrane. En effet, pour cette région, aucune preuve de production locale de matière première n'est attestée avant le XVI<sup>e</sup> siècle (Codina 2000 ; Codina *et al.*, 2003)<sup>186</sup>. Seul le travail et l'entretien du fer, par l'intermédiaire d'ateliers sidérurgiques de transformation, sont réels. La Principauté n'aurait fait usage sidérurgique de son potentiel minier qu'à la fin du XVI<sup>e</sup> siècle. Il nous a cependant paru intéressant de comparer sa signature chimique avec celles des objets pour l'application de ce travail. Quant au fer produit au sud de la Montagne Noire, dans la région du Minervois, nous avons vu que les sources historiques attestent qu'il alimentait la haute vallée ariégeoise au Moyen Âge (Verna, 2000). Par conséquent, pour ces objets d'origine inconnue, les provenances de la Montagne Noire et de l'Andorre seront testées en plus d'une provenance ariégeoise. Quatre classes seront donc prises en compte dans l'analyse multivariée (Ariège, Montagne Noire, Andorre, Objet d'origine à identifier).

Les couteaux du site de Montréal-de-Sos non originaires de l'Ariège posent un cas particulier. Pour ce type d'objets spécifiquement, une cinquième hypothèse de provenance peut être envisagée. Il était possible de trouver ce type de fabrication (couteaux et rasoirs) dans la région ariégeoise, notamment sur l'ensemble des objets qui transitent par Pamiers mais aussi par le Mirepoix (Verna, 2001). Mais la coutellerie n'était pas exclusive de ce marché. Au début du XIV<sup>e</sup> siècle, il était possible de se fournir en couteaux lointains en dehors de cet espace. Par exemple, des couteaux venant de Parme sont attestés dans le haut Sabarthès, peut-être par l'intermédiaire de colporteurs lombards<sup>187</sup>. Il y a donc un sens historique à comparer la signature des couteaux à celle de la Lombardie, en plus de celles des zones de production précitées. L'origine des deux couteaux sera donc testée par rapport à l'ensemble de ces hypothèses de provenance, amenant ainsi à considérer cinq classes dans l'ADL (Ariège, Montagne Noire, Andorre, Lombardie, Objet d'origine à identifier).

Il a été vu dans le Chapitre IV § V.1, que les teneurs absolues en oxydes de manganèse et de phosphore propres à ces bassins sont du même ordre de grandeur que les teneurs des échantillons ariégeois. L'ensemble des objets pour lesquels une provenance ariégeoise n'a pu

<sup>185</sup> Comme il a été soulevé dans le Chapitre III § III.1 et § III.2 les échantillons analysés pour définir une signature chimique de la Montagne Noire et de l'Andorre, ne sont pas d'époque médiévale (période antique pour la Montagne Noire avec le site des Martys, et moderne pour l'Andorre avec les farga Rossell et Areny) . Pour les sites, voir Coustures *et al.* (2003) et Codina *et al.* (2001b). L'étude de ces échantillons nous permet toutefois d'avoir une idée de la signature géologique de ces deux zones.

<sup>186</sup> Il semblerait que ce soit plutôt du fer de Foix qui soit exporté vers l'Andorre.

<sup>187</sup> Verna (2001), *op.cit.*, p. 153.

être prouvée, grâce au protocole établi, a donc des teneurs en ces éléments compatibles avec celles des échantillons de la Montagne Noire, de l'Andorre et de la Lombardie pour les couteaux. C'est pourquoi, nous avons pu appliquer la seconde étape de la démarche n°1 de notre méthodologie aux classes associées aux différents espaces sidérurgiques et à celle de l'objet d'origine à identifier. Les résultats seront exposés en trois temps.

① Tout d'abord, les projections de l'analyse multivariée appliquée aux quatre classes seront présentées :

- Les objets pour lesquels aucune information, tant d'inclusion que d'exclusion, n'a pu être retenue seront dans un premier temps considérés.
- Puis, nous nous intéresserons aux objets de provenance non compatible avec l'Ariège.

② Ensuite, les résultats obtenus sur les deux couteaux seront présentés.

① Pour le premier groupe, les résultats des projections observées dans le plan (LD1, LD2) sont reportés dans la Figure V.11. Même si de futures études seront nécessaires afin de mieux caractériser la variation éventuelle des signatures chimiques de l'Andorre (bleu) et de la Montagne Noire (vert), les domaines des projections semblent significativement éloignés de ces deux zones de production. Ceci démontre clairement que leurs signatures ne sont pas compatibles avec celles définies dans ce travail pour l'Andorre et la Montagne Noire. Aucun de ces objets ne semble avoir été ainsi élaboré avec ces types de minerais.

Nous pouvons aussi constater que l'analyse discriminante ne peut différencier nettement les observations attribuées aux objets MIR11, MIR9 et MdS29421 de celles des échantillons ariégeois dans le plan (LD1, LD2). De la même manière, les représentations du résultat de la projection dans les autres plans discriminants, reportées dans l'Annexe H, ne nous permettent pas d'exclure naturellement ces objets de l'espace ariégeois. Toutefois, les projections associées aux objets n'appartiennent pas, non plus clairement, au domaine ariégeois. Par conséquent, en se tenant à la méthodologie mise en place, nous ne pourrions conclure quant à leur provenance dans ce travail.

Les observations du fer d'équidé MdS29409 et du clou MIR2 sont en revanche nettement séparées du domaine de l'Ariège, ce qui semble exclure toute possibilité d'une élaboration dans cette zone de production. Aussi, ces deux objets ne peuvent donc être rattachés à aucune des régions testées.

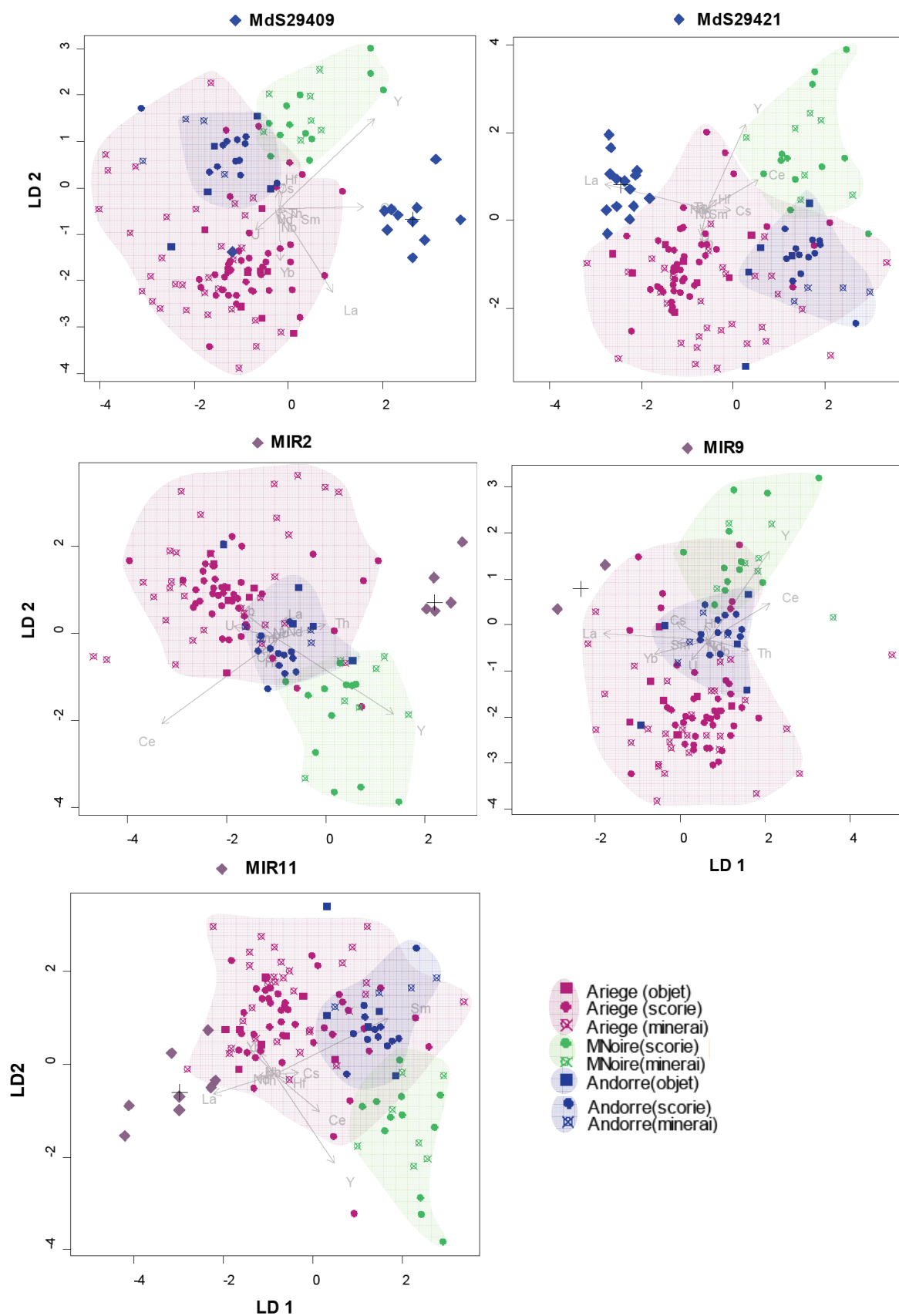
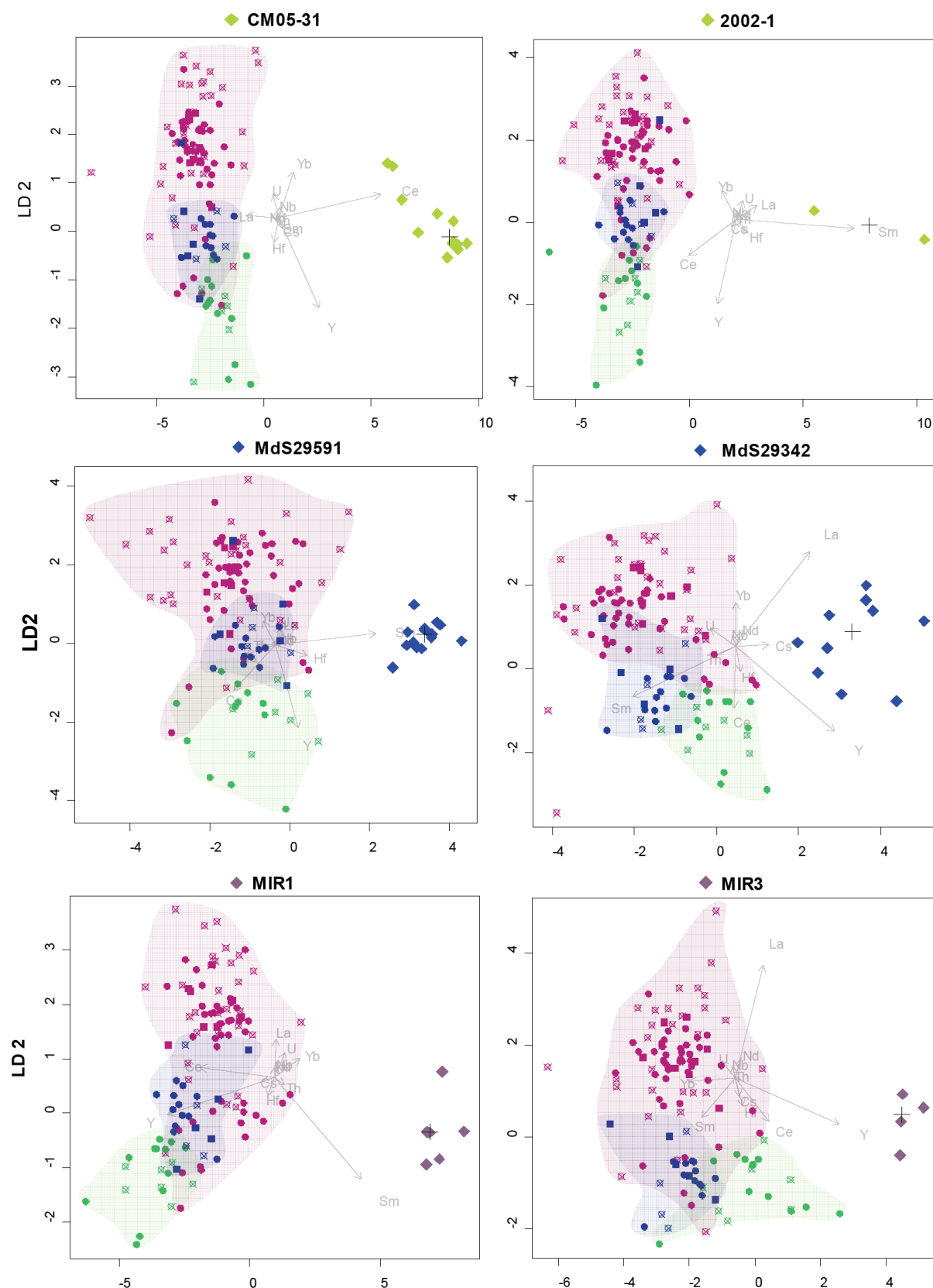


Figure V.11 – Analyse discriminante des  $X_{ij}$  des données de l'Ariège, l'Andorre, la Montagne Noire et des objets de compatibilité indéterminée avec l'Ariège. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)

La même analyse est à présent effectuée sur les objets pour lesquels une provenance ariégeoise a pu être exclue. Sur la Figure V.12, est reporté l'ensemble des projections, sur le plan le plus discriminant, des données de l'Ariège, de la Montagne Noire, de l'Andorre, ainsi que celles de chaque objet de provenance non ariégeoise. Nous avons choisi de garder les variables ariégeoises pour augmenter le nombre de classes prises en compte dans l'analyse discriminante. La visualisation des discriminations qui se dégageront sur le plan de projection ne sera que plus significative.

Les domaines de projection associés aux objets sont nettement distincts de ceux associés aux espaces sidérurgiques dans le plan (LD1, LD2). La discrimination des domaines de projection observée dans un seul plan discriminant étant suffisante pour pouvoir exclure une hypothèse de provenance, il semble possible d'écarter toute production du métal de ces objets dans ces zones de production. A la lumière de ces résultats, nous pouvons conclure que ces objets ne proviennent pas de la région ariégeoise, et vraisemblablement pas de la Montagne Noire et de l'Andorre. Il reste donc à éclaircir leur origine. Ce point sera discuté dans le Chapitre VI.



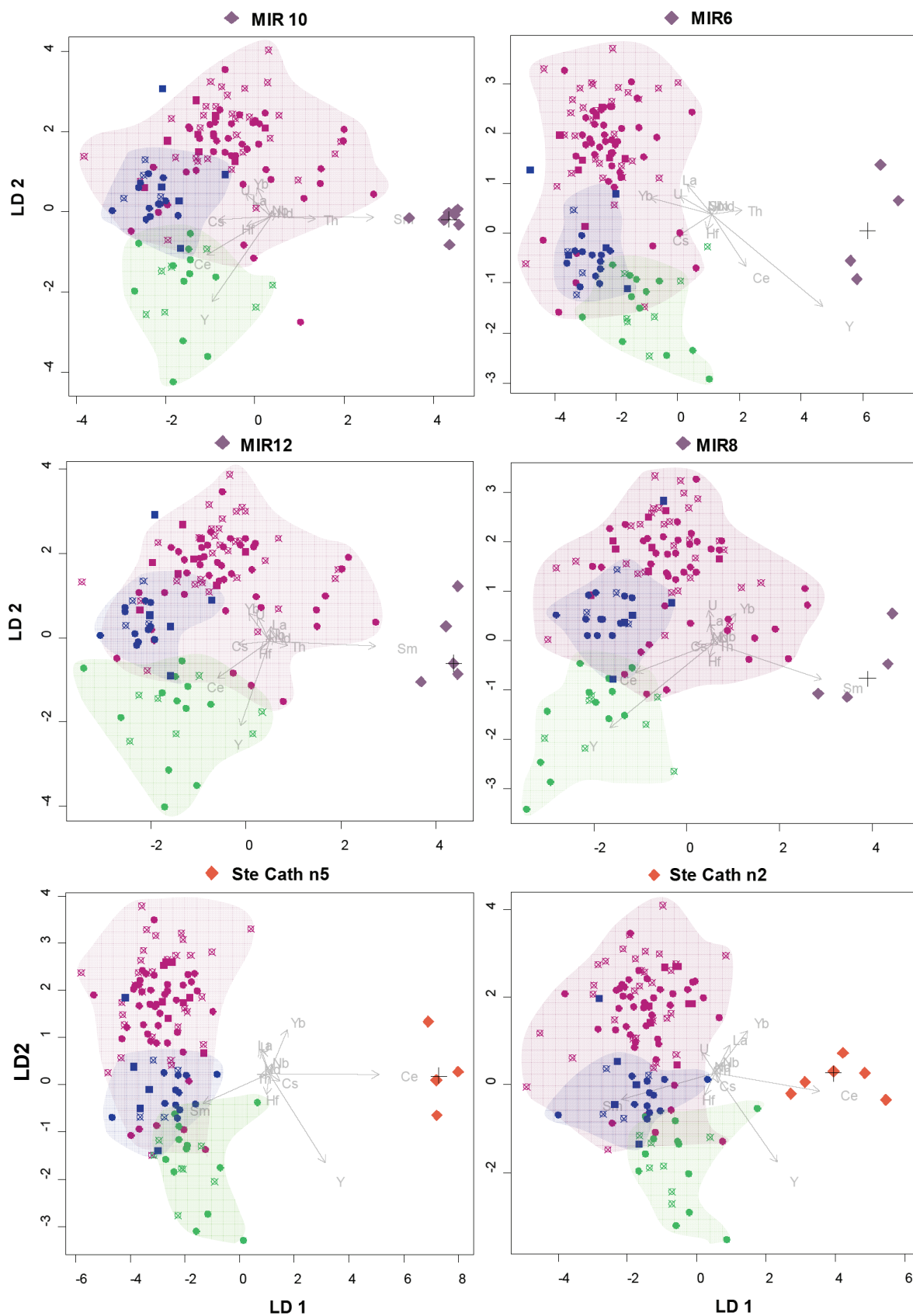


Figure V.12 – Analyse discriminante des  $X_{ij}$  des données de l'Ariège, l'Andorre, la Montagne Noire et des objets d'origine non ariégeoise. Projections sur le plan le plus discriminant (LD1, LD2)

② Enfin, pour le cas particulier des deux couteaux, MdS9297 et MdS8889, rappelons que cinq classes sont considérées dans l'analyse discriminante. Nous ne sommes donc pas dans les meilleures conditions pour visualiser les origines distinctes<sup>188</sup>. Au regard des résultats obtenus, il apparaît cependant que les données des objets se séparent de chacune des classes liées aux espaces sidérurgiques (Figure V.13). Par conséquent, les deux couteaux seraient d'une origine différente des espaces sidérurgiques testés ici.

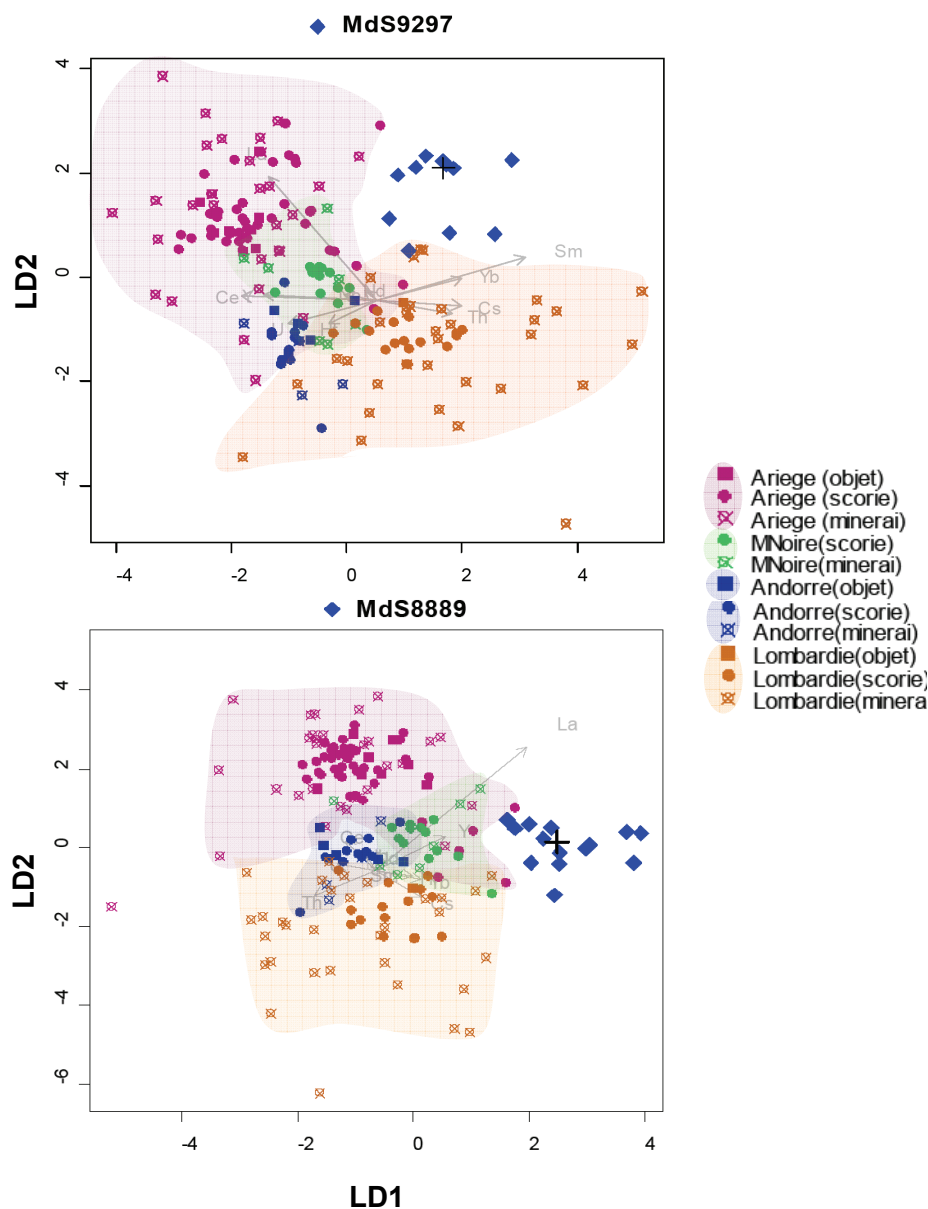


Figure V.13 – Analyse discriminante des  $X_{ij}$  des données de l'Ariège, l'Andorre, la Montagne Noire, la Lombardie et des deux couteaux de Montréal-de-Sos. Projections sur le plan le plus discriminant (LD1, LD2)

<sup>188</sup> Cf. Chapitre IV § IV.5.

#### I.4. FERS DE CONSTRUCTION DE LA COLLEGIALE ST ETIENNE DE CAPESTANG

Après avoir étudié l'origine d'objets archéologiques retrouvés au sein de l'espace local ariégeois, nous allons à présent considérer la provenance de matériaux ferreux situés en dehors de cette zone de production, à plus d'une centaine de kilomètres. En effet, outre le commerce local, il a été vu dans la revue bibliographique que le fer des moulins ariégeois alimentait également le marché régional. Le « fer de Foix » était notamment réparti sur le marché à l'est où il se heurtait à la concurrence des fers du Roussillon, de la Montagne Noire et de Lacane (Verna, 2001).

##### I.4.1. Échantillonnage

Aux environs de Narbonne, à Capestang, la collégiale St Etienne a été édifiée au début du XIV<sup>e</sup> siècle par le même architecte que celui de la cathédrale de Narbonne et sur demande de l'archevêque. Les éléments ferreux architecturaux de la collégiale gothique permettront donc d'étudier la présence éventuelle de fer originaire d'Ariège aux environs de Narbonne. Ainsi, nous pourrions vérifier si du fer arrivant du Comté de Foix à Narbonne a pu servir à la construction de cet édifice.

Les échantillons analysés correspondent à des prélèvements effectués sur des goujons du pinacle de la collégiale (Tableau V.8). Le lecteur trouvera dans l'Annexe P le détail de l'étude métallographique effectuée, dans le cadre de ce travail, sur ces prélèvements.

**Tableau V.8 – Description du corpus des fers de construction de la collégiale St Etienne de Capestang**

Echantillons	Localisation	Description	Métallographie	Datation
<b>CAP1</b>	Pinacle	Goujon	Hétérogène : aciéré de 0,1% à 0,8 % de C	Très probablement XV <sup>e</sup>
<b>CAP2</b>			Entièrement ferritique	
<b>CAP3</b>			Hétérogène : aciéré de 0,1% à 0,8 % de C	

##### I.4.2. Comparaison des signatures chimiques et provenance

Les pinacles subissent de nombreuses restaurations au cours des siècles. Les goujons qui servent à les consolider sont des pièces métalliques souvent refaites et certains peuvent être issus de phases de restaurations dans les siècles suivants. Aussi, ces fers sont susceptibles de



provenir des deux filières techniques de réduction (directe, indirecte). En utilisant l'abaque de Dillmann & L'Héritier (2007) (voir Chapitre II § III.3.2), nous avons donc vérifié le procédé à l'origine des goujons du pinacle de la collégiale (Figure V.14). Les résultats montrent que les échantillons CAP1 et CAP3 sont sans équivoque issus de la filière directe. En revanche, l'échantillon CAP2 ne contient pas des teneurs importantes de composés non réduits permettant d'effectuer un diagnostic sur le procédé de fabrication du fer<sup>189</sup>. Dans l'hypothèse où cet échantillon est issu du procédé direct, son origine sera néanmoins examinée dans cette recherche.

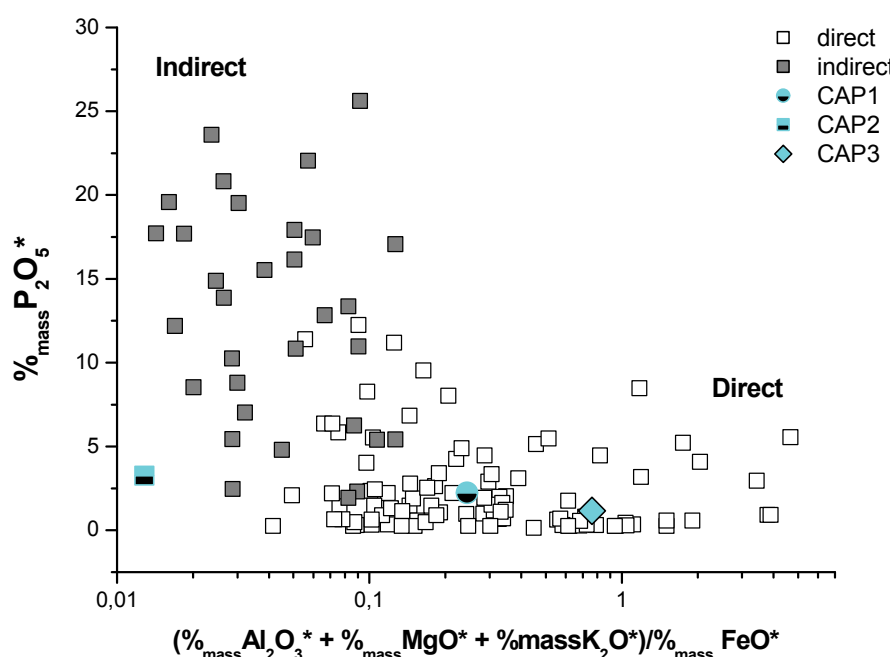


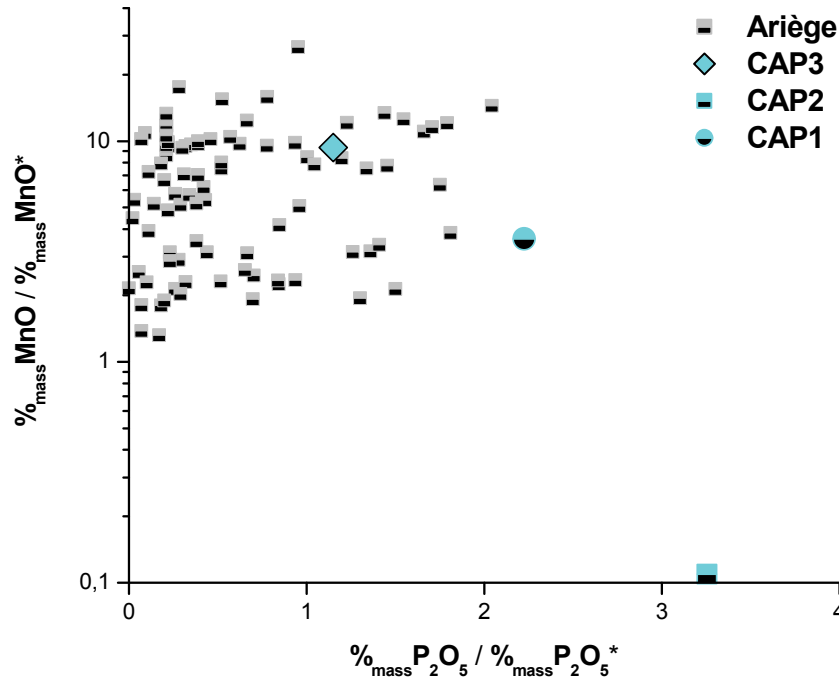
Figure V.14 – Discrimination des procédés pour les inclusions des goujons de la collégiale Saint-Etienne de Capestang (EDS)

Les teneurs moyennes pondérées en  $P_2O_5^*$  et  $MnO^*$  dans les inclusions des goujons sont comparées aux teneurs présentes dans les échantillons ariégeois dans la Figure V.15. Les résultats montrent que CAP2 ne peut provenir d'Ariège, si sa filière de production est directe, car ses inclusions sont pauvres en manganèse. Les inclusions de l'individu CAP1 contiennent une teneur en phosphore légèrement plus élevée en comparaison de celles présentes dans les échantillons ariégeois. Toutefois, cet enrichissement n'est pas suffisamment important pour pouvoir l'exclure<sup>190</sup>. Les deux échantillons CAP1 et CAP3 vont ainsi faire l'objet de l'étude par analyse multivariée toujours réalisée selon la démarche n°1 du

<sup>189</sup> Par ailleurs, la composition en éléments majeurs met en évidence une teneur particulièrement élevée en soufre ( $\sim 2,5 \text{ \%}_{\text{mass}}$ ) pour cet échantillon. Même si le soufre peut être apporté par les cendres de charbon de bois (Cf. Desaulty (2008) p. 173), cette forte teneur indique que le minerai utilisé pour son élaboration est caractérisé en cet élément. Cette importante teneur est surprenante car le soufre est généralement éliminé lors de l'opération de grillage des minerais sulfurés.

<sup>190</sup> Pour une même réduction, un enrichissement en cet élément dans les inclusions par rapport à la scorie peut être perceptible (Vega *et al.*, 2002)

protocole mis en place. La représentation graphique des projections, sur l'axe discriminant LD1, des observations liées aux deux classes est consignée dans l'Annexe F.5.



**Figure V.15 – Comparaison des teneurs (moyennes pondérées) en MnO ( $MnO^*$ ) et  $P_2O_5$  ( $P_2O_5^*$ ) des échantillons définissant la signature de l'Ariège et des fers de construction de la collégiale Saint-Etienne de Capestang (EDS)**

Les valeurs des distances médiane et quartile obtenues pour les Proj. $X_{OI}$  sont rassemblées dans le Tableau V.9. Elles se situent nettement dans le domaine compatible avec une origine ariégeoise (Figure V.16). Ces échantillons ont donc une origine compatible avec celle de la zone ariégeoise et pourraient ainsi avoir été élaborés en Ariège.

**Tableau V.9 – Distances de la médiane et du troisième quartile des Proj. $X_{OI}$  au domaine des Proj. $X_{ES,Ariège}$  sur l'axe LD1 pour CAP1 et CAP3**

Echantillons	CAP1	CAP3
$\mathcal{D}_{méd.}$	0,09	-0,28
$\mathcal{D}_{quart.}$	-0,62	-0,47

$\mathcal{D}_{méd.}$ : distance de la médiane des Proj. $X_{OI}$ au domaine des Proj. $X_{ES,Ariège}$ .			
$\mathcal{D}_{quart.}$ : distance du troisième quartile des Proj. $X_{OI}$ au domaine des Proj. $X_{ES,Ariège}$ .			
$\mathcal{D}_{méd.} \leq 0,27$	$0,27 < \mathcal{D}_{méd.}$	$0,27 < \mathcal{D}_{méd.} < 1,16$	$\mathcal{D}_{méd.} \geq 1,16$
$\mathcal{D}_{quart.} \leq 0,01$	$\mathcal{D}_{quart.} < 0,01$	$0,01 < \mathcal{D}_{quart.} < 0,92$	$\mathcal{D}_{quart.} \geq 0,92$
Compatible	Probable	Indéterminé	Non compatible

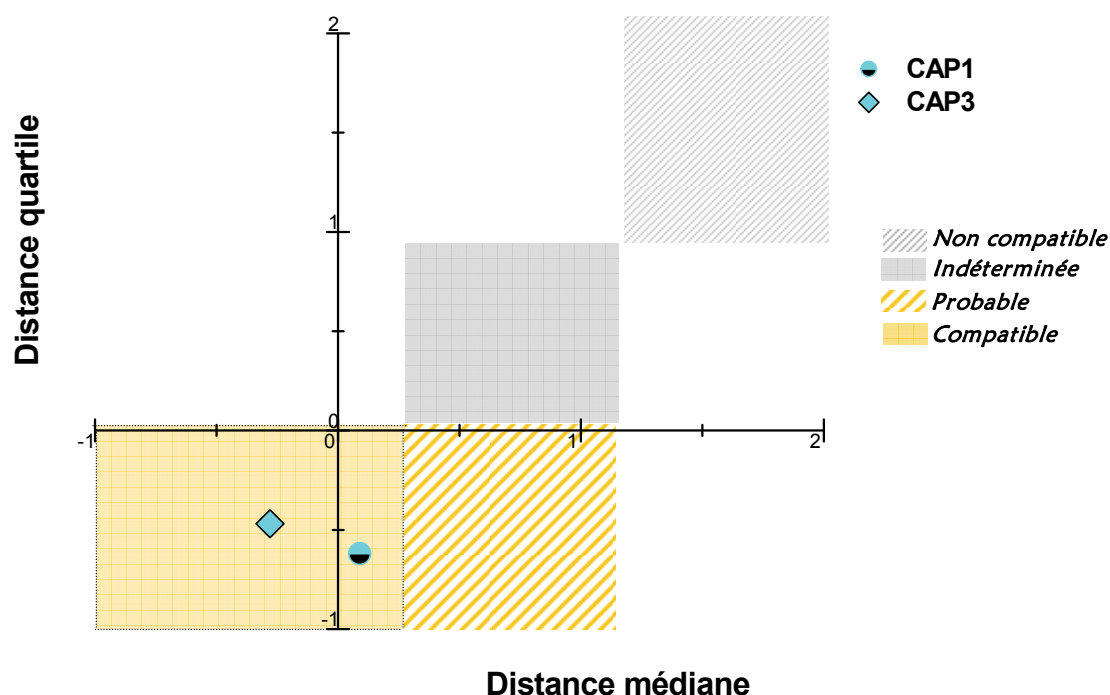


Figure V.16 – Test de compatibilité avec une origine ariégeoise pour les fers de construction CAP1 et CAP3 en fonction des distances médiane et quartile

## II. ÉTUDE DE L'ORIGINE DU MÉTAL DANS LA CONSTRUCTION MONUMENTALE : LE PALAIS DES PAPES

De précédentes études ont montré que les grands chantiers du Moyen Âge faisaient appel à des régions productrices différentes. Il s'ensuit que les origines des fers mis en œuvre dans les bâtiments sont souvent diverses. Des recherches ont mis en évidence que ces matériaux semblent essentiellement provenir d'un apport local ou régional (L'Héritier, 2007). Se pose alors la question des zones de production qui ont permis de fournir ces grands chantiers.

A partir de ces observations et de précédents travaux (Dilmann & Bernardi, 2003 ; Dillmann *et al.*, 2004 ; Bernardi & Dillmann, 2005), ce travail de recherche nous a conduits à examiner l'approvisionnement en fer pour un grand bâtiment de la fin du Moyen Âge : le Palais des Papes d'Avignon. Ceci est d'autant plus pertinent que, comme cela a été détaillé dans le Chapitre I, cet édifice se situe à la périphérie de plusieurs grandes zones de production ainsi que dans l'aire de diffusion commune des fers pyrénéens et alpins.

## II.1. ECHANTILLONNAGE

Le Palais des Papes, édifié à partir de 1335, est l'œuvre de deux papes bâtisseurs, Benoît XII et son successeur Clément VI. De précédentes études menées sur les tirants de fer du palais (Dillmann & Bernardi, 2003) ont mis en évidence des teneurs importantes en manganèse dans les inclusions de certains d'entre eux, liées à l'utilisation d'un minerai manganésifère.

De nombreuses pièces métalliques sont visibles à différents endroits du palais, ce qui met en évidence un très large recours à ce matériau pour la construction de l'édifice. Le corpus des échantillons du Palais des Papes sera constitué de trois tirants du Grand Promenoir, achevée en 1351, et trois tirants de la Galerie du Conclave, construite en 1360, d'un crampon de la Tour de Trouillas, achevée en 1347, et de six agrafes de la Tour des Latrines, construite et achevée en 1338<sup>191</sup> (Figure V.17 et Tableau V.10). Pour ces différentes parties du Palais Vieux et du Palais Neuf, l'analyse architecturale a montré que le métal était présent dès leur construction et est donc également daté de la période du XIV<sup>e</sup> siècle.

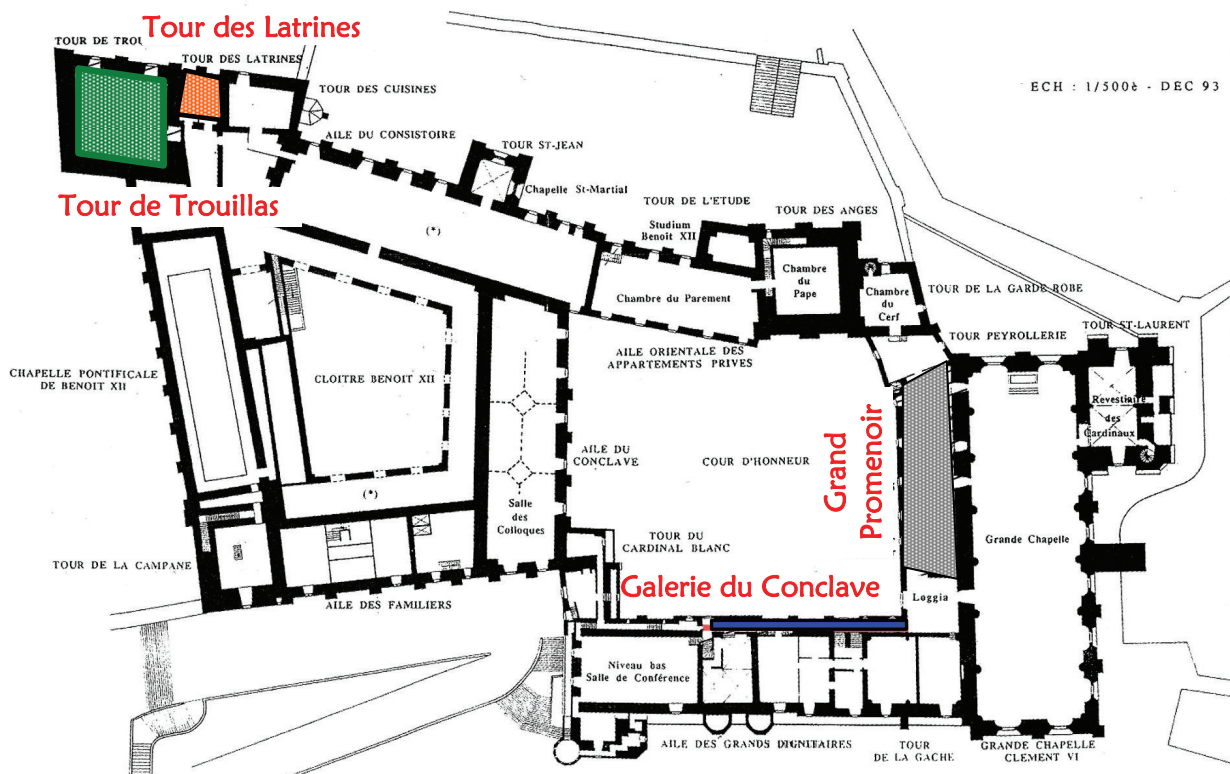


Figure V.17 – Localisation des bâtiments du Palais Vieux et du Palais Neuf dont les fers de construction ont été étudiés dans ce travail (plan de D. Repellin, A.C.M.H.)

<sup>191</sup> L'ensemble des prélèvements a été effectué par Ph.Dillmann.

**Tableau V.10 – Description du corpus des fers du Palais des Papes**

Echantillons	Localisation	Description	Métallographie	Datation
<b>AVT3</b>	Galerie du Conclave (Palais Neuf)	Tirant	Acier hypoeutectoïde. De 0,3% à 0,5% de C	Milieu XIV <sup>e</sup>
<b>AVT4</b>	Galerie du Conclave (Palais Neuf)	Tirant	De 0,1% à 0,5% de C	Milieu XIV <sup>e</sup>
<b>AVT5</b>	Galerie du Conclave (Palais Neuf)	Tirant	De 0,1% à 0,5% de C	Milieu XIV <sup>e</sup>
<b>GP3</b>	Voûtes du Grand Promenoir (Palais Neuf)	Tirant	Homogène. Acier à 0,4% de C	Milieu XIV <sup>e</sup>
<b>GP3.2</b>	Voûtes du Grand Promenoir (Palais Neuf)	Tirant	Aciéré de 0,1% à 0,7% de C	Milieu XIV <sup>e</sup>
<b>GP3.4</b>	Voûtes du Grand Promenoir (Palais Neuf)	Tirant	Aciéré de 0,1% à 0,8% de C	Milieu XIV <sup>e</sup>
<b>TR5ud</b>	Sommet de la tour des Trouillas (Palais Vieux)	Agrafe	Hétérogène. Ferrite et acier ferrito-perlitique	Milieu XIV <sup>e</sup>
<b>Ec2</b>	Corbeau C de la tour des Latrines (Est) (Palais Vieux)	Agrafe <sup>192</sup>	Etude métallographique non réalisée dans ce travail	Milieu XIV <sup>e</sup>
<b>Ec3</b>	Corbeau C de la tour des Latrines (Est) (Palais Vieux)	Agrafe		Milieu XIV <sup>e</sup>
<b>Eg1</b>	Corbeau G de la tour des Latrines (Est) (Palais Vieux)	Agrafe		Milieu XIV <sup>e</sup>
<b>Eg3</b>	Corbeau G de la tour des Latrines (Est) (Palais Vieux)	Agrafe		Milieu XIV <sup>e</sup>
<b>Eg7</b>	Corbeau G de la tour des Latrines (Est) (Palais Vieux)	Agrafe		Milieu XIV <sup>e</sup>
<b>Se1</b>	Corbeau E de la tour des Latrines (Sud) (Palais Vieux)	Agrafe		Milieu XIV <sup>e</sup>

<sup>192</sup> Les dimensions de ces pièces sont diversifiées.

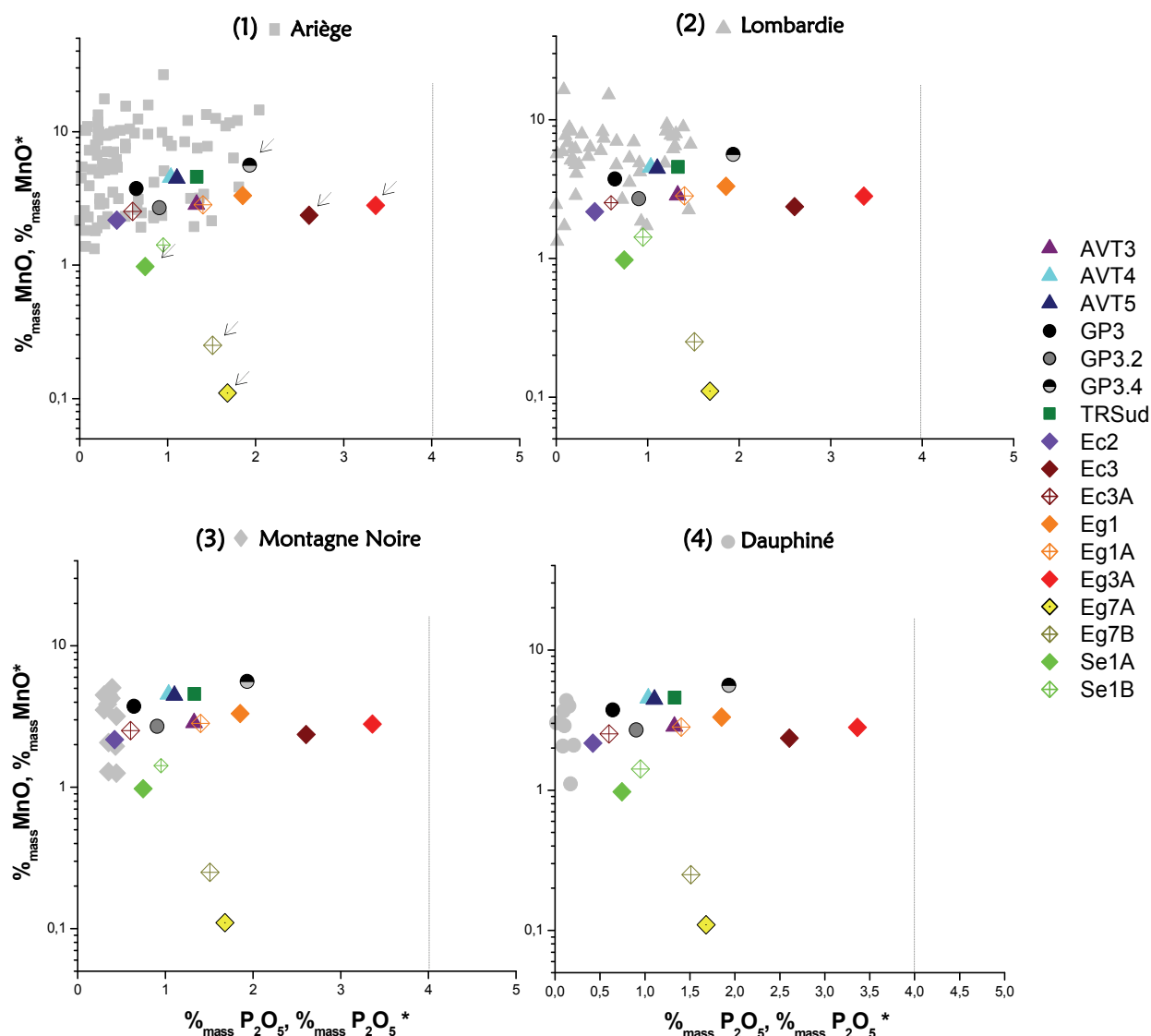
Pour l'ensemble de ces pièces métalliques, excepté pour le prélèvement GP3.4, les études métallographiques ont été réalisées par Dillmann & Bernardi (2003). Le détail de cette étude réalisée dans ce travail pour l'échantillon GP3.4 est consigné dans l'Annexe P.

## II.2. COMPARAISONS DES SIGNATURES CHIMIQUES ET PROVENANCE

Différentes fournitures envisageables pour ces fers d'œuvre ont été décrites dans le Chapitre I § IV.6 et peuvent concerner celles de l'Ariège, la Lombardie, le Dauphiné et de la Montagne Noire. Afin de tester ces diverses pistes d'approvisionnement, leurs signatures chimiques<sup>193</sup> seront comparées à celles détectées dans les inclusions des différents fers de construction.

Nous avons vu, avec l'exemple de l'abbatiale de Capestang, que les fers de construction pouvant subir des restaurations au cours des siècles, certains peuvent être issus de la filière technique de réduction indirecte. Il est donc indispensable de vérifier le procédé à l'origine des fers étudiés dans le cadre de ce travail pour le palais. L'étude de Dillmann & L'Héritier (2007) a montré que les inclusions de ces échantillons sont liées au procédé direct. Il est donc possible d'effectuer ici une étude de provenance avec notre méthodologie. L'analyse des inclusions révèle qu'elles sont riches en manganèse (Figure V.18) à l'exception des deux échantillons issus de l'agrafe Eg7. Pour ces derniers, les hypothèses de provenance testées peuvent donc être écartées. L'agrafe Se1 (Se1A) de la tour des Latrines se distingue des autres fers par sa teneur en manganèse légèrement moins élevée que l'ensemble des autres échantillons ( $\sim 1\%_{\text{mass}} \text{MnO}^*$ ). Les teneurs en oxydes de phosphore sont variables, particulièrement élevées pour les échantillons Ec3 ( $\sim 2,6\%_{\text{mass}} \text{P}_2\text{O}_5^*$ ) et Eg3 ( $\sim 3,3\%_{\text{mass}} \text{P}_2\text{O}_5^*$ ). Néanmoins, comme nous avons déjà eu l'occasion de le souligner, un enrichissement en phosphore peut être perceptible dans les inclusions par rapport à la scorie et les teneurs contenues dans les inclusions de ces fers ne sont pas suffisamment élevées pour exclure les deux pistes d'approvisionnement ariégeoise et lombarde. On peut également remarquer qu'elles sont nettement supérieures aux valeurs des échantillons de la Montagne Noire et du Dauphiné ( $\%_{\text{mass}} \text{P}_2\text{O}_5 < 0,5$ ). Toutefois, rappelons que trop peu d'échantillons servent à définir la signature chimique de ces deux bassins dans ce travail et ne permettent donc pas d'appréhender au mieux la variation de composition éventuelle en oxydes de phosphore. Par conséquent, nous considérerons, dans une première approche, que les teneurs de ces éléments ne sont pas incompatibles avec celles des minerais et scories des zones sidérurgiques considérées. Seules l'étude en éléments traces et l'application de notre méthodologie nous permettront d'aller plus avant dans les observations.

<sup>193</sup> Rappelons que la signature chimique du Dauphiné est caractérisée par les scories et minerais mis au jour sur le site de la Pelouse (XVII<sup>e</sup> siècle). Celui-ci appartient à l'ensemble sidérurgique et minier riche des environs d'Allevard, en exploitation depuis le Moyen Âge. Cf. Chapitre III § III.3.



**Figure V.18 – Comparaison des teneurs (moyennes pondérées) en MnO ( $\text{MnO}^*$ ) et  $\text{P}_2\text{O}_5$  ( $\text{P}_2\text{O}_5^*$ ) dans les inclusions des fers de construction du Palais des Papes et les échantillons définissant les signatures des zones de production (1) ariégeoise, (2) lombarde, (3) de la Montagne Noire, (4) dauphinoise (EDS)**

Avec cette approche, nous choisissons donc de n'exclure aucune des régions considérées. Nous appliquerons donc le protocole développé dans le Chapitre IV selon, à présent, la démarche n°2 (voir Chapitre IV § V.2) à chacune des classes associées à ces bassins sidérurgiques et aux échantillons d'origine à identifier.

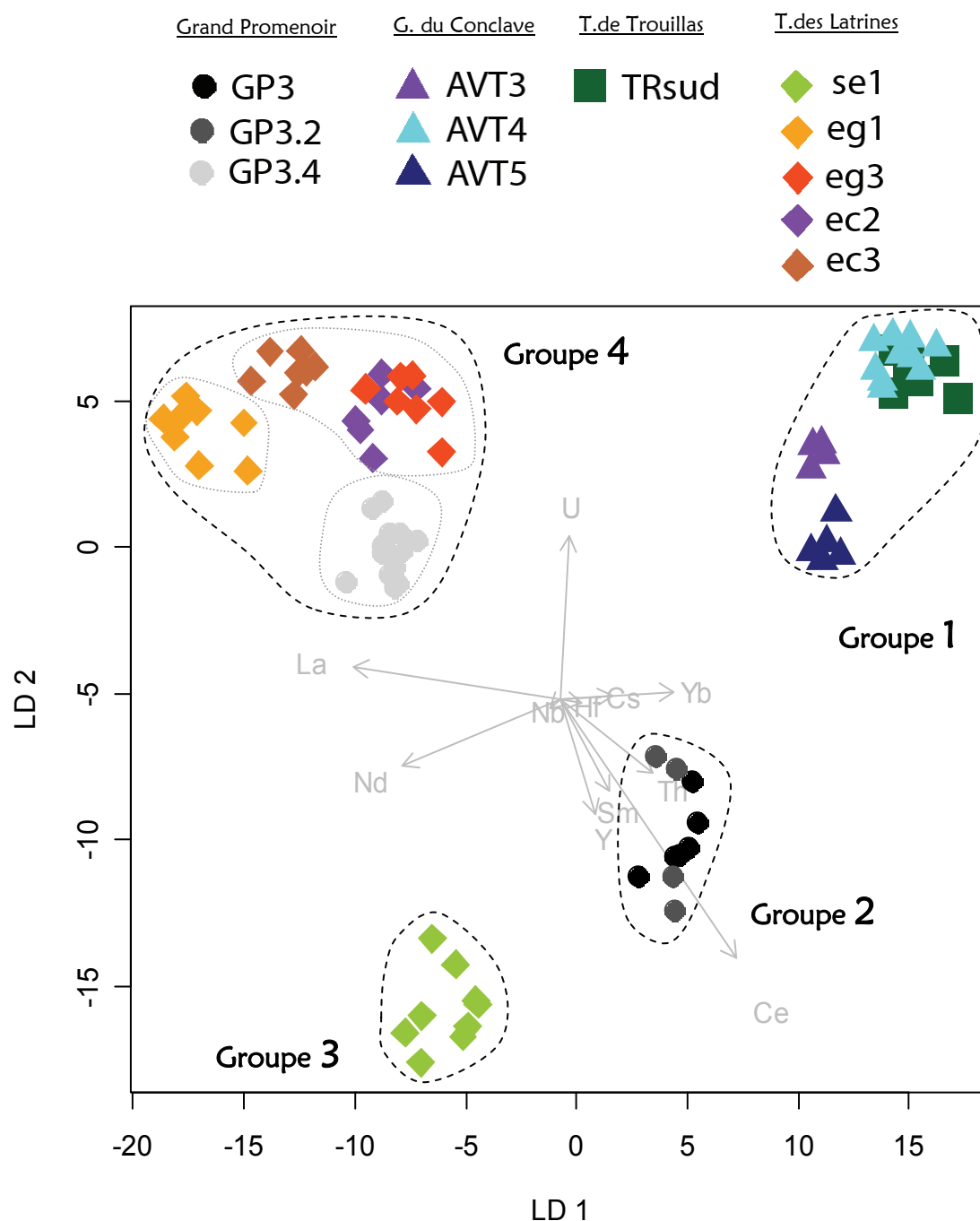
Préalablement à cette étude, une analyse discriminante est effectuée sur les données de chacune des classes associées à ces objets. Cette approche peut nous permettre de mettre en évidence les échantillons d'origines différentes. Elle peut, également, regrouper des échantillons en fonction de leur signature. Le nombre de classes considéré ici s'élevant à douze, il existe un nombre conséquent de représentations planes du résultat de la projection de

l'analyse discriminante dans l'espace multivarié. Ainsi, si des signatures d'échantillons sont regroupées dans un plan de projection, cela n'exclut pas qu'elles soient différenciées dans un autre plan de projection. C'est pourquoi, il semble délicat avec cette approche de mettre en évidence d'éventuelles provenances communes. Toutefois, en vérifiant que des signatures proches dans le plan de projection (LD1, LD2), le sont, au moins, également dans les autres plans de projection les plus discriminants, des signatures chimiques pourront, en première approche, être regroupées avant d'étudier leur origine. Cette démarche s'inscrit donc comme une étape de première analyse permettant, au minimum, de distinguer des approvisionnements divers.

Les résultats de l'analyse discriminante observés dans le plan (LD1, LD2) sont représentés dans la Figure V.19. Ils montrent que, dans ce plan de projection, les rapports élémentaires sont groupés pour les échantillons issus de la tour de Trouillas et de la galerie du Conclave (groupe 1). Les échantillons provenant du Grand Promenoir semblent avoir une provenance différente de celles des échantillons du groupe 1 et ne forment pas un groupe homogène entre eux (groupes 2 et 4). Deux provenances distinctes, au minimum, semblent donc coexister au sein de cette partie du palais, confirmant, par ailleurs, les observations obtenues avec les éléments majeurs Mn et P. Un des échantillons du Grand Promenoir, GP3.4, forme avec la majorité des agrafes de la tour des Latrines (à l'exception de l'échantillon Se1) un groupe pour lequel les signatures chimiques semblent assez proches (groupe 4). Les distinguer explicitement dans le plan (LD1, LD2) ne semble, en tout cas, pas manifeste. On note que les signatures semblent toutefois différer légèrement au sein de ce groupe. L'agrafe Se1, quant à elle, serait d'une origine différente par rapport à l'ensemble de ces groupes (groupe 3), car les observations qui lui sont associées sont nettement séparées des précédentes<sup>194</sup>.

<sup>194</sup> A titre indicatif, cette constatation concernant l'échantillon Se1 est cohérente avec celle tirée des résultats obtenus avec les éléments majeurs (voir Annexe N.7). En effet, la comparaison des rapports des éléments majeurs  $\frac{\text{mass K}_2\text{O}}{\text{mass CaO}}$ ,  $\frac{\text{mass Al}_2\text{O}_3}{\text{mass SiO}_2}$ ,  $\frac{\text{mass MgO}}{\text{mass Al}_2\text{O}_3}$  met en évidence une signature en ces éléments distincte de celles des autres fers du palais.





**Figure V.19 – Analyse discriminante des  $X_{ij}$  des fers du Palais des Papes d'Avignon. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2). Contour pointillés : mise en évidence de différents groupes de provenance**

Les résultats mettent ainsi en lumière quatre groupes, au minimum, de signatures distinctes : un groupe comportant les données de la Tour de Trouillas et de la Galerie du Conclave (groupe 1), un des deux échantillons du Grand Promenoir (groupe 2), un constitué des données de l'isolat Se1 (groupe3), et un dernier groupe formé d'un échantillon du Grand Promenoir (GP3-4) et des autres agrafes de la tour des Latrines (groupe 4). A ce niveau de l'étude, des provenances variées peuvent donc être mises en évidence.

Nous devons à présent vérifier que les signatures qui sont proches dans le plan (LD1, LD2), au sein de chacun des groupes précédemment formés, le sont également dans les autres plans discriminants. Etant donné le nombre élevé de projections planes possibles dans l'espace multivarié, seuls les premiers plans de projection sont ici représentés (Figure V.20).

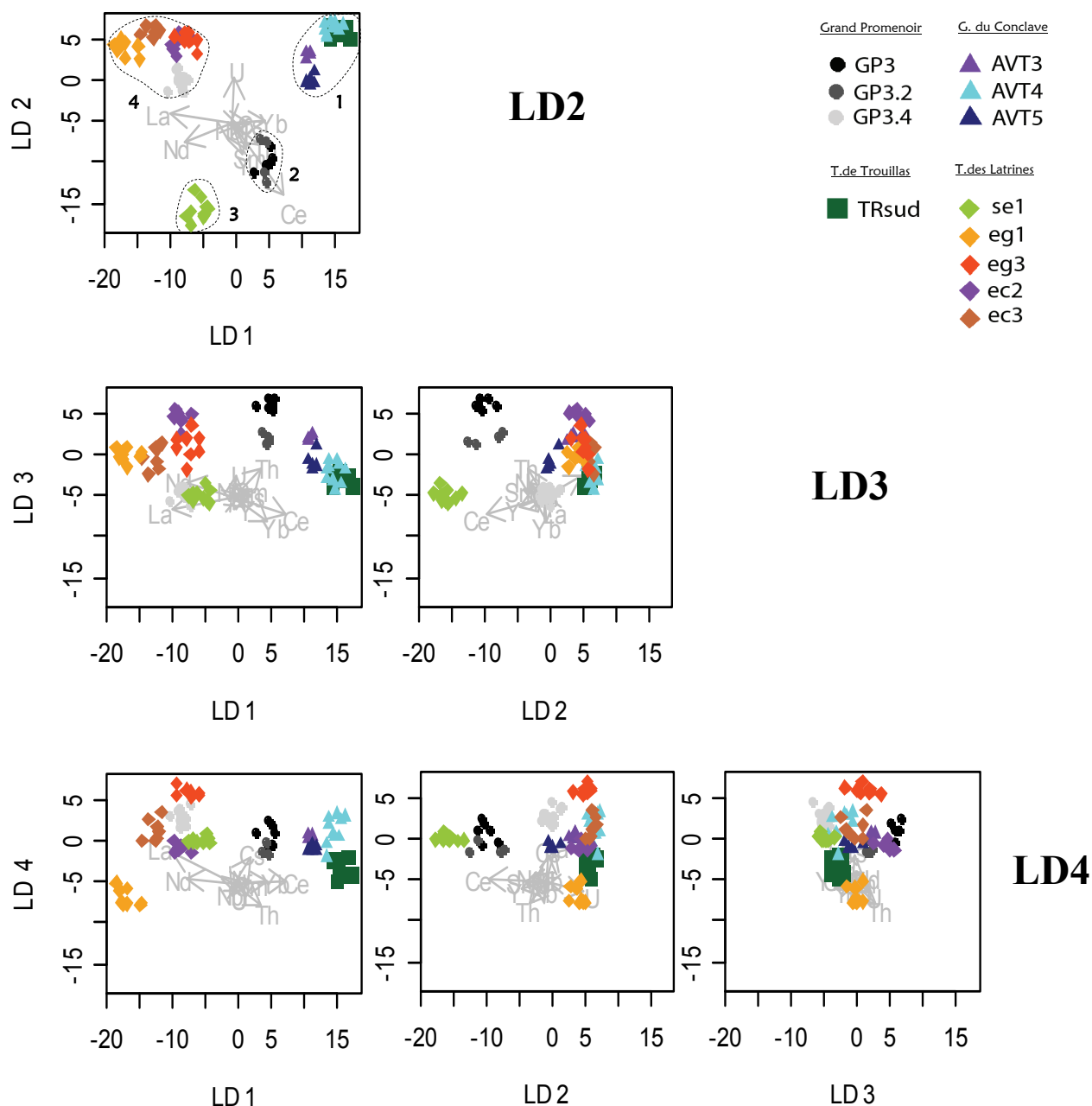


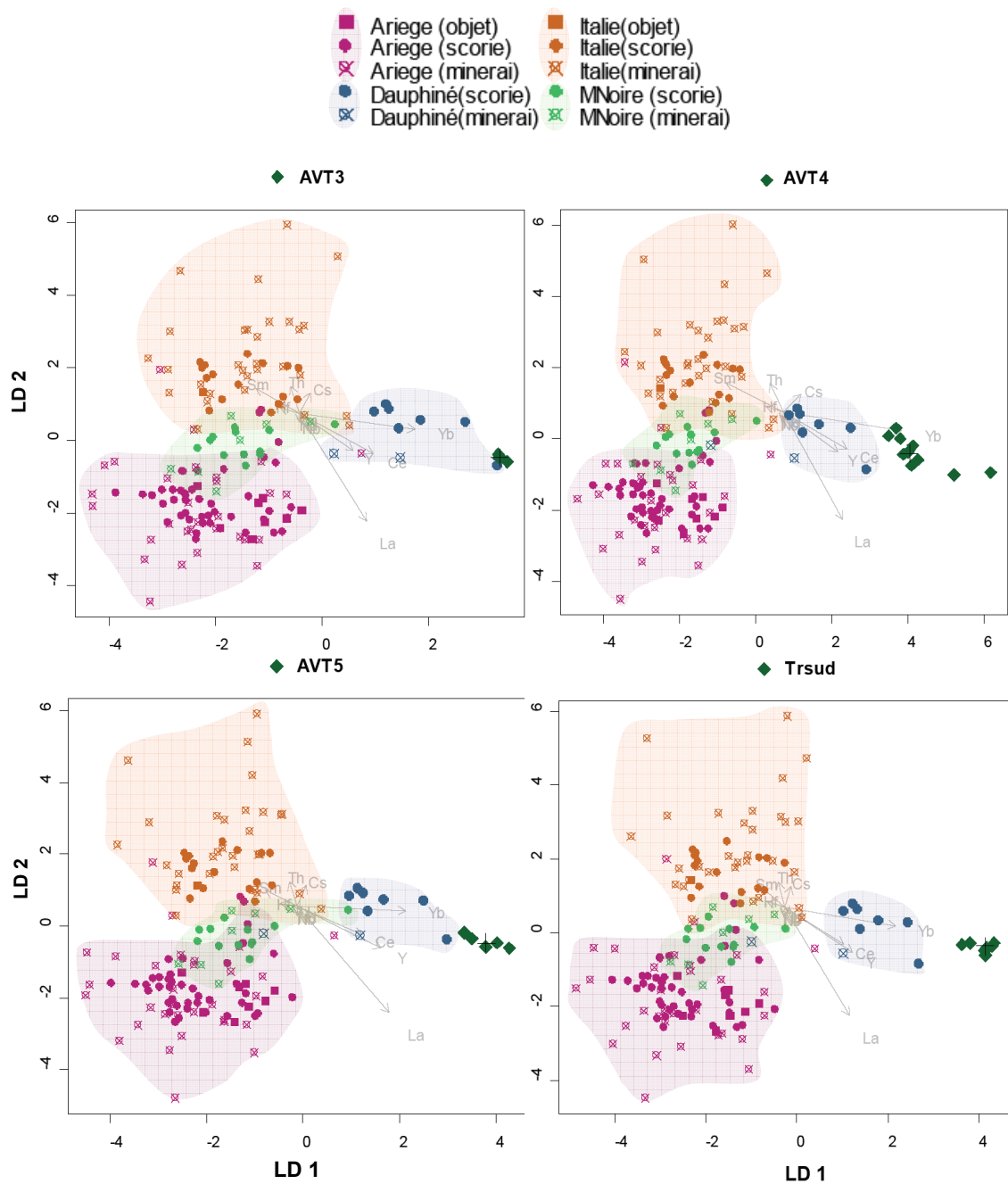
Figure V.20 – Analyse discriminante des  $X_{ij}$  des fers du Palais des Papes d'Avignon. Projections sur les plans discriminants formés par les axes LD1, LD2, LD3 et LD4

On constate que les échantillons formant le groupe 1 dans le plan (LD1, LD2) sont toujours regroupés dans les autres plans de projection représentés dans la Figure V.20. Il semble possible d'avancer, avec une certaine prudence toutefois, l'hypothèse d'une provenance commune pour ces fers de construction. La suite de ce travail permettra de motiver ces observations. Le même constat peut être observé pour les échantillons du groupe 2. Il n'est donc pas exclu que ces fers soient issus d'un même espace sidérurgique. Pour le groupe 4, formé dans le plan (LD1, LD2), l'échantillon Eg1 semble se distinguer plus nettement des autres échantillons du même groupe dans le plan (LD1, LD4). Cet échantillon serait donc finalement d'une origine différente. De même, la signature de l'échantillon GP3.4 semble se différencier sensiblement dans les plans (LD1, LD3) et (LD2, LD3).

Nous allons examiner successivement les approvisionnements de chacun de ces fers de construction. Dans la mesure où plusieurs hypothèses de provenance sont envisageables, l'analyse multivariée sera effectuée par comparaison de plusieurs espaces sidérurgiques, c'est-à-dire selon la démarche n°2 de la méthodologie établie dans le Chapitre IV § V.2.

#### ○ **Groupe 1**

Pour les quatre échantillons du groupe 1, la Figure V.21 représente les résultats de la projection résultante des variables  $X_{ij}$  observée dans le plan discriminant (LD1, LD2). Les projections qui concernent les fers de construction se séparent aisément de celles attribuées aux zones ariégeoise, lombarde et de la Montagne Noire. Leurs signatures sont donc suffisamment distinctes pour écarter une élaboration dans ces bassins sidérurgiques. En revanche, ils semblent systématiquement se rapprocher préférentiellement des projections de la zone dauphinoise dans ce plan. Les représentations planes du résultat de la projection associées aux autres plans discriminants sont consignées dans les Annexes I. Les observations qu'il est possible d'en tirer ne nous permettent pas de renseigner davantage les remarques précédentes. Notons, néanmoins, que les données inclusionnaires des fers d'origine inconnue n'appartiennent pas au domaine des projections des scories et minerais du Dauphiné. Il se peut que le nombre d'échantillons dauphinois considérés ici soit beaucoup trop insuffisant pour pouvoir définir la variation de la signature chimique de la zone de production. Il est également simplement envisageable que les fers de construction ne soient pas issus du Dauphiné.



**Figure V.21 – Analyse discriminante des  $X_{ij}$  des échantillons d'Ariège, de Lombardie, du Dauphiné, de la Montagne Noire, et des fers du groupe 1 du Palais des Papes d'Avignon. Projections sur le plan le plus discriminant (LD1, LD2)**

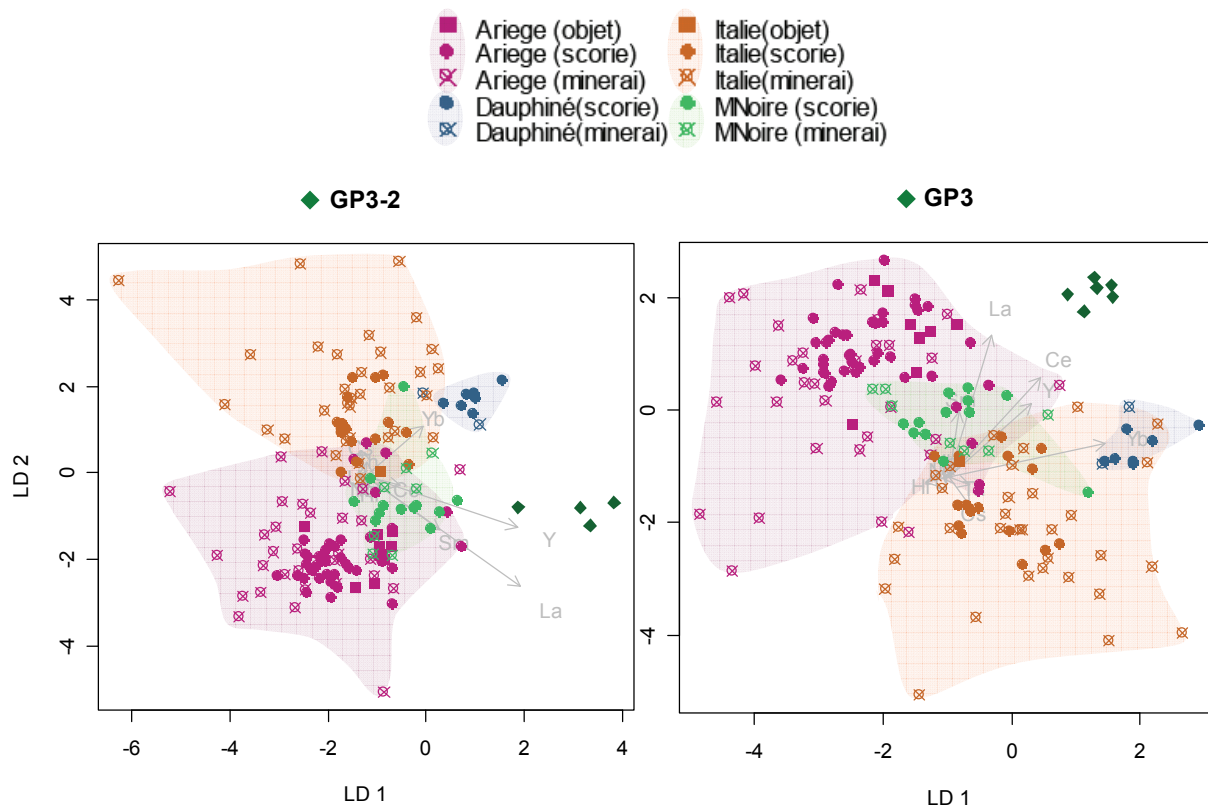
En définitive, d'après la démarche n°2 du protocole mis en place, nous sommes seulement en mesure, dans une première approche, de privilégier cette source d'approvisionnement plutôt que les autres ici testées. Il est donc nécessaire, dans une deuxième étape, de tester cette hypothèse de provenance par les projections, sur l'axe LD1, des variables des échantillons du Dauphiné et des inclusions de ces fers. Cette étape ne peut toutefois pas être réalisée dans le cadre de ce travail en raison du faible nombre d'échantillons analysés pour en déterminer la

signature. Par conséquent, d'après le protocole établi et faute de données suffisantes, il ne nous est pas possible de pousser plus loin notre réflexion pour ces fers d'œuvre.

Des études futures devront être envisagées afin, d'une part, de caractériser la variation éventuelle de la signature chimique du Dauphiné, puis d'autre part, de déterminer les domaines de compatibilité avec une origine dauphinoise.

### ○ Groupe 2

Les résultats de l'analyse discriminante dans le plan (LD1, LD2) pour les éléments architecturaux du groupe 2 (éléments du Grand Promenoir GP3 et GP3.2) sont illustrés dans la Figure V.22. Les données se séparent, de manière explicite, des domaines de projections des espaces ariégeois, lombard, dauphinois et de la Montagne Noire.



**Figure V.22 – Analyse discriminante des  $X_{ij}$  des échantillons d'Ariège, de Lombardie, du Dauphiné, de la Montagne Noire, et des fers du groupe 2 du Palais des Papes d'Avignon. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)**

Par conséquent, les résultats montrent que les signatures de ces deux fers ne sont pas compatibles avec les espaces sidérurgiques testés dans ce travail. Il semblerait qu'aucun d'entre eux n'ait été réalisé à partir de fer produit dans ces zones de production.

### ○ Groupe 3

L'échantillon Se1 de la tour des Latrines, d'une origine distincte des autres fers de construction, est clairement différentiable des espaces sidérurgiques du point de vue des signatures chimiques (Figure V.23). Une provenance de l'une de ces zones de production ne peut donc être évoquée ici.

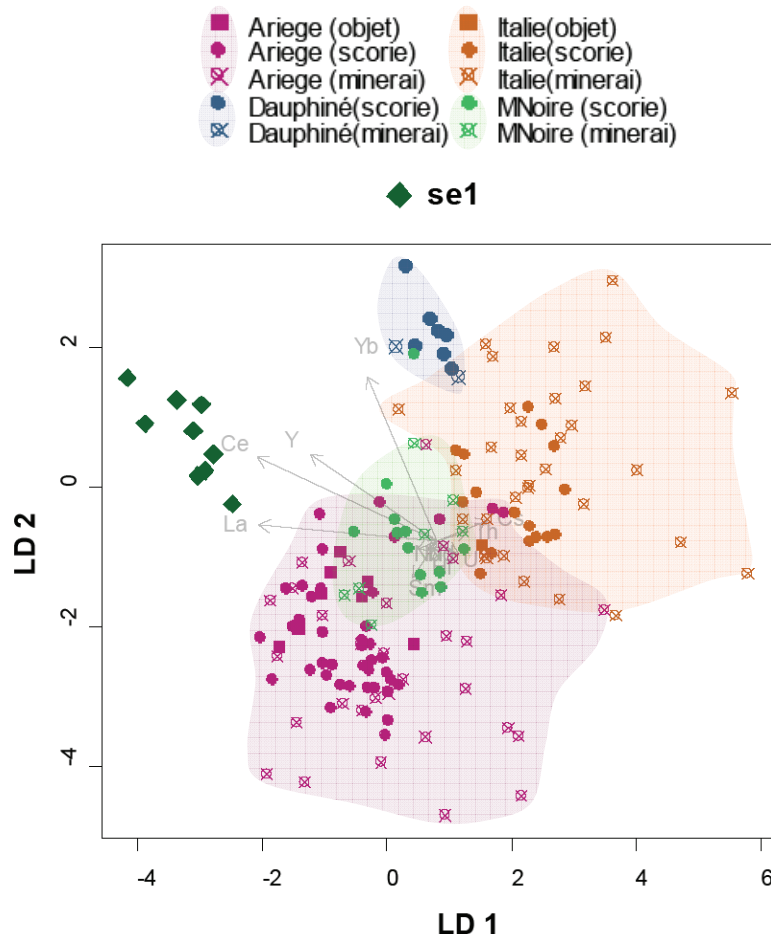
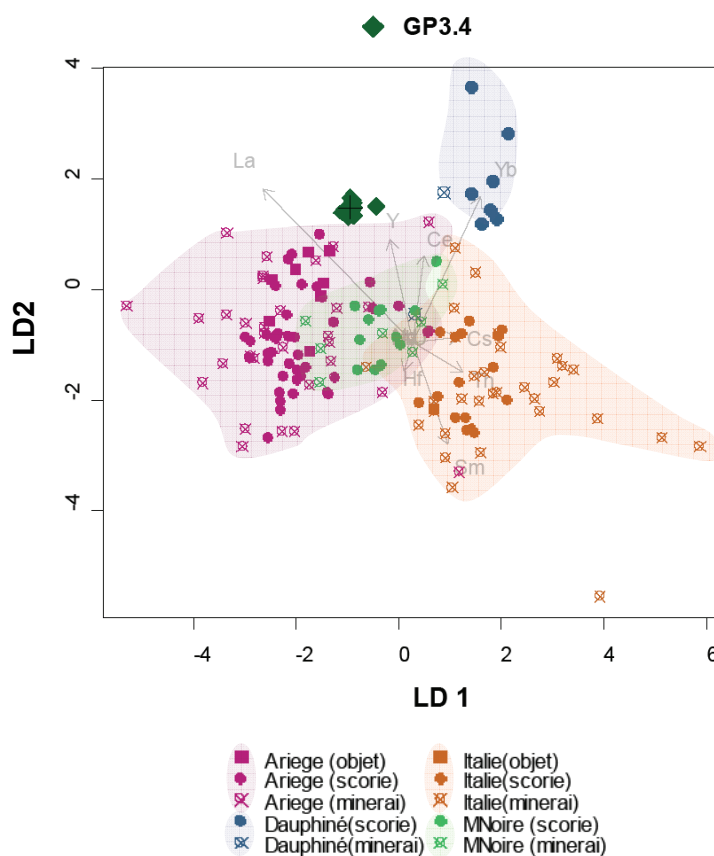


Figure V.23 – Analyse discriminante des  $X_{ij}$  des échantillons d'Ariège, de Lombardie, du Dauphiné, de la Montagne Noire, et du fer se1 du Palais des Papes d'Avignon. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)

### ○ Groupe 4

Lorsque l'on représente les résultats de l'analyse discriminante dans le plan (LD1, LD2) (Figure V.24 et Figure V.25), la lecture des résultats révèle que les signatures des fers de construction du groupe 4 ne sont pas assimilables à celles de la Montagne Noire, de la Lombardie et du Dauphiné. Ces régions n'ont donc pu être à l'origine de leur métal.

Au contraire, le domaine des projections des échantillons est voisin du domaine définissant la signature de l'Ariège pour Eg1 et GP3.4 et se recouvrent partiellement pour Ec2, Ec3 et Eg3. De même, aucun autre plan de projection ne permet de différencier les fers de ce groupe des échantillons définissant l'espace ariégeois (Annexes I). Aussi, cette première étape de la méthodologie établie ne permet pas d'exclure une production ariégeoise pour ces échantillons.



**Figure V.24 – Analyse discriminante des  $X_{ij}$  des échantillons d'Ariège, de Lombardie, du Dauphiné, de la Montagne Noire, et de l'échantillon GP3.4 du Grand Promenoir. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)**

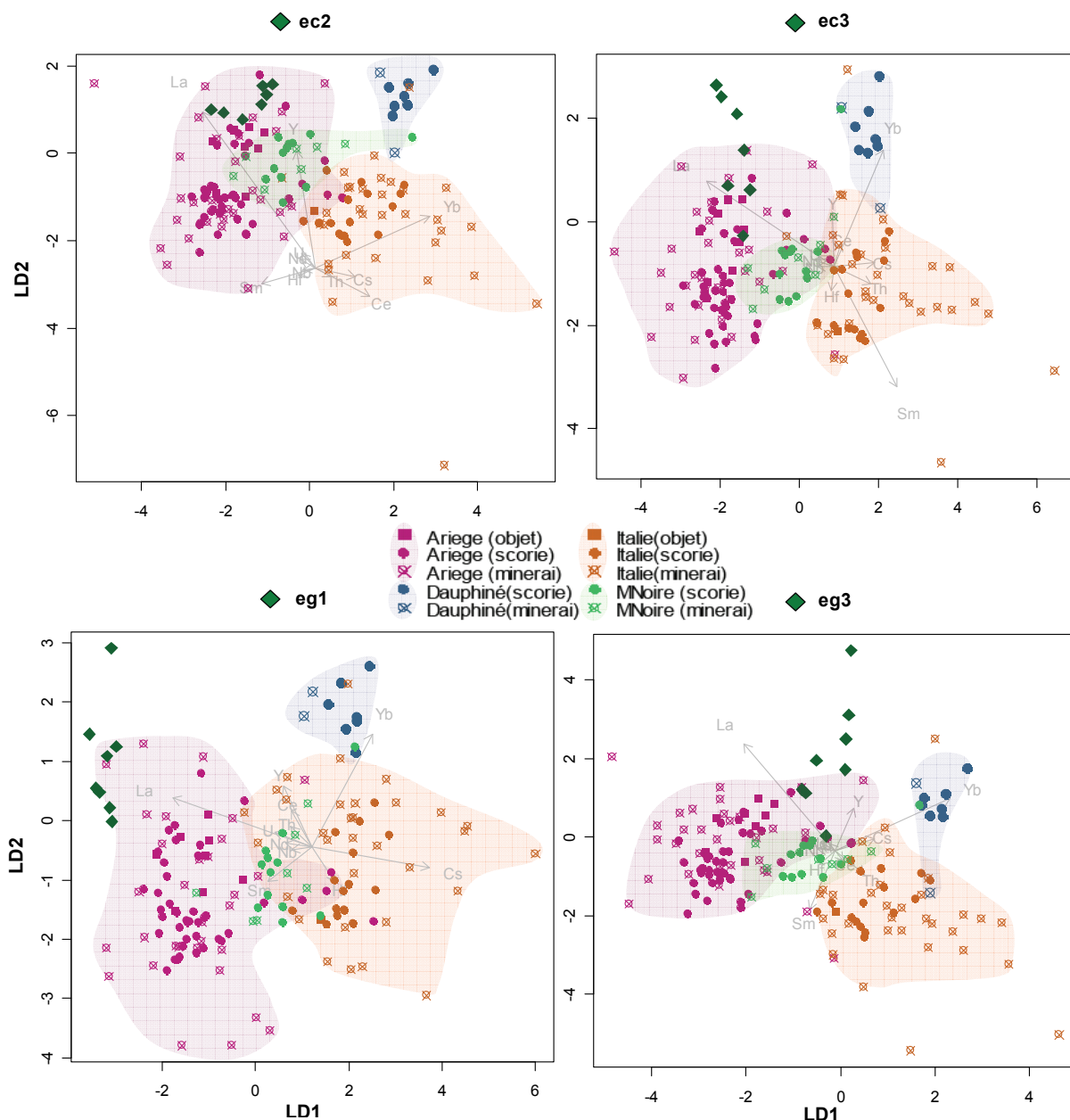


Figure V.25 – Analyse discriminante des  $X_{ij}$  des échantillons d'Ariège, de Lombardie, du Dauphiné, de la Montagne Noire, et des échantillons de la tour des Latrines. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)

D'après la démarche n°2 du protocole, il nous faut donc comparer, dans une deuxième étape, leur signature chimique de manière plus précise par projection sur l'axe discriminant LD1, et ceci, dans le but de conclure sur une éventuelle provenance ariégeoise.

Les représentations des projections des observations sur l'axe LD1 résultantes de cette analyse sont représentées dans les Annexes F.6 et F.8. Les valeurs des distances médiane et quartile résultantes de cette analyse sont consignées dans le Tableau V.11 et reportées dans le graphique



de la Figure V.26. Pour les trois fers, Ec2, Ec3 et Eg3, ces valeurs appartiennent sans ambiguïté au domaine « compatible » avec une origine ariégeoise, ce qui tend à montrer que ces échantillons peuvent provenir de cette zone de production. En revanche, il n'est pas possible d'apporter clairement des éléments de réponse pour la provenance du fer Eg1 dans la mesure où ses projections se situent dans le domaine de compatibilité indéterminée par rapport à une origine ariégeoise. Enfin, l'échantillon GP3-4 se situe à la limite du domaine « non compatible » avec une provenance ariégeoise. Il semble donc possible d'exclure une telle provenance pour ce fer de construction.

Ainsi, d'après notre méthodologie, trois échantillons de la tour des Latrines proviendraient de l'espace ariégeois. Une telle origine pour Eg1 n'est pas exclue mais nous ne pourrions confirmer ou infirmer une telle hypothèse dans ce travail. Au contraire, l'échantillon GP3-4 ne semble pas d'origine ariégeoise.

**Tableau V.11 – Distances de la médiane et du troisième quartile des Proj.X<sub>OI</sub> au domaine des Proj.X<sub>ES.Ariège</sub> sur l'axe LD<sub>1</sub> pour les échantillons du groupe 4 du Palais des Papes**

Echantillons	Ec2	Ec3	Eg1	Eg3
$\mathcal{D}_{méd.}$	-0,06	0,01	0,90	-0,04
$\mathcal{D}_{quart.}$	-0,28	-0,19	0,67	-0,74
Echantillons	GP3-4			
$\mathcal{D}_{méd.}$	1,25			
$\mathcal{D}_{quart.}$	0,92			

$\mathcal{D}_{méd.}$  : distance de la médiane des Proj.X<sub>OI</sub> au domaine des Proj.X<sub>ES.Ariège</sub>.

$\mathcal{D}_{quart.}$  : distance du troisième quartile des Proj.X<sub>OI</sub> au domaine des Proj.X<sub>ES.Ariège</sub>.

$\mathcal{D}_{méd.} \leq 0,27$	$0,27 < \mathcal{D}_{méd.}$	$0,27 < \mathcal{D}_{méd.} < 1,16$	$\mathcal{D}_{méd.} \geq 1,16$
$\mathcal{D}_{quart.} \leq 0,01$	$\mathcal{D}_{quart.} < 0,01$	$0,01 < \mathcal{D}_{quart.} < 0,92$	$\mathcal{D}_{quart.} \geq 0,92$
Compatible	Probable	Indéterminé	Non compatible

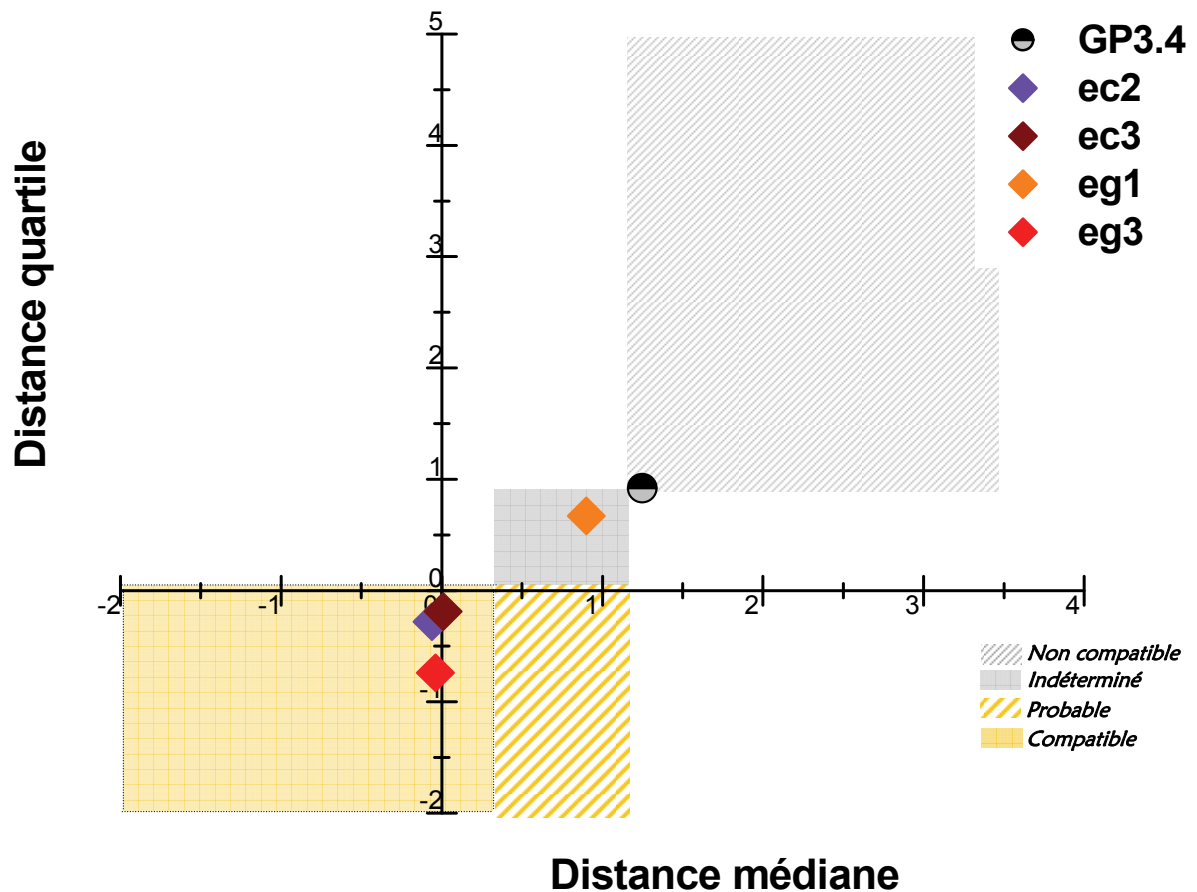


Figure V.26 – Test de compatibilité avec une origine ariégeoise pour les fers du groupe 4 du Palais des Papes en fonction des distances médiane et quartile

En définitive, nous pouvons dégager de ces résultats plusieurs conclusions quant aux approvisionnements en fer du Palais de Papes : les éléments métalliques de la tour de Trouillas et de la Galerie du Conclave (groupe 1) semblent avoir la même origine mais les données acquises dans ce travail n'ont pu la révéler. Toutefois, une provenance du Dauphiné serait une hypothèse à approfondir. Les pièces du Grand Promenoir (groupes 2 et 4) amènent à d'autres observations. Nous avons constaté qu'elles étaient issues de fers d'origines différentes par rapport à celle du groupe précédent et qu'elles ne proviennent ni du Dauphiné, ni d'Ariège, ni de Lombardie. Enfin, pour la tour des Latrines, il a pu être montré qu'une partie du fer semble arriver d'Ariège sur le chantier (cas des échantillons Eg3, Ec3 et Ec2). Une autre pièce métallique de cette partie du palais, Eg1, semble se différencier des échantillons précités du point de vue de sa signature chimique. L'agrafe Se1 est, quant à elle, d'une origine distincte des autres échantillons et aucune provenance n'a pu être proposée. Il s'ensuit que deux zones de production différentes, au minimum, ont approvisionné le chantier de la tour des Latrines sur une période de construction d'une année. Nous reviendrons sur ces différents points dans le chapitre suivant.

### III. VÉRIFICATION D'UNE HYPOTHÈSE DE PROVENANCE : LES ARMURES DITES LOMBARDES

Comme cela a été développé dans le Chapitre I, la Lombardie fut un grand centre de fabrication d'armures. L'acier produit à Brescia est un produit marchand et, au milieu du XVI<sup>e</sup> siècle, le pays bergamasque exportait plusieurs tonnes d'acier dont une partie allait sans doute fournir les ateliers d'armement de Bergame et de Milan. Ce matériel militaire est alors fourni à toute l'Europe occidentale.

Les armures ne sont pas toujours signées d'une marque de fabrication par les artisans. Ainsi, pour de nombreuses pièces, l'attribution d'une origine milanaise ou bresciane par les historiens repose uniquement sur des études stylistiques et techniques. Nous allons ici en confronter les interprétations à l'approche archéométrique et l'analyse par les éléments traces.

#### III.1. ECHANTILLONNAGE

Nous disposons de prélèvements d'armures confiés pour étude par la Wallace Collection<sup>195</sup>. La plupart de ces armures ont fait l'objet d'études stylistiques consignées dans le catalogue du musée (Mann, 1961). L'ensemble des informations relatives à ces échantillons est résumé dans le Tableau V.12. Ces armures ont toutes été identifiées comme italiennes, à l'exception de l'armet W.C A.153 pour lequel a plutôt été proposée une origine espagnole. Pour ce dernier, certains autres historiens ont cependant attribué la marque de l'armurier aux frères Francesco et Gabriel Merate, fabricants d'armures à Milan (Mann, 1961). Il n'est donc pas exclu que cet armet ait été fabriqué à Milan pour le marché espagnol. En effet, au Moyen Âge, la péninsule ibérique était importatrice d'armures italiennes (Gaier, 1995). Il nous a donc paru intéressant d'ajouter cet échantillon au corpus d'étude.

**Tableau V.12 – Corpus des armures de la Wallace Collection étudiées dans ce travail**

Echantillons	Origine	Description	Métallographie <sup>196</sup>	Datation
<b>WC A.235</b>	Sans marque. Italie du Nord ? Style « Pisan »	Gorgière	Peu aciéré (~0,1% C). Ferrite et perlite	~1600
<b>WC A.144</b>	Sans marque. Italie (Milan ou Brescia) ?	Morion « espagnol <sup>197</sup> »	Peu aciéré (~0,1% C). Ferrite et perlite	~1600-10
<b>WC A.215</b>	Sans marque. Italie du Nord ? Style italien	Plaque arrière	Aciéré (~0,3% C)	~1500-10

<sup>195</sup> Echantillons confiés pour étude par A. Williams (archéo-métallurgiste, The Wallace Collection, Londres, Grande Bretagne).

<sup>196</sup> Les études métallographiques ont été réalisées par A. Williams (Williams, 2003).

<sup>197</sup> Pour les morions espagnols, l'adjectif « espagnol » fait référence au style de l'armure mais en aucun cas à son origine.

Echantillons	Origine	Description	Métallographie	Datation
<b>WC A.73</b>	Sans marque. Italie (Milan). Style italien	Sallet	Hypoeutectoïde	~1500
<b>WC A.143</b>	Sans marque. Italie (Milan) ?	Morion « espagnol »	Peu aciéré (~0,1% C)	~1575-90
<b>WC A.153</b>	Avec Marque. Identifiée comme espagnole	Armet	Peu aciéré (~0,1% C)	~1500
<b>WC A.180</b>	Sans marque. Italie du Nord	Gorgière	Aciéré (0,3% C). Ferrite et perlite	~1635
<b>WC A.148</b>	Sans marque. Italie du Nord	Morion	Ferritique	~1570
<b>WC A.152</b>	Marque. Italie (Milan)	Armet	Hypoeutectoïde	~1440-60

### III.2. SELECTION DES INCLUSIONS DE REDUCTION

Le travail de post-réduction réalisé sur les armures est plus intense qu'il ne peut l'être pour des objets de forme moins travaillée. Les contaminations apportées lors de ces étapes risquent d'être, par conséquent, plus importantes pour les échantillons d'armures et donc plus gênantes. Une première étape consiste donc à montrer que les inclusions des armures, ou au moins une partie, sont caractéristiques de la réduction. Dans ce but, rappelons que nous avons suivi la méthodologie développée par Dillmann & L'Héritier (2007) (voir Chapitre II § III.3.2).

Les analyses élémentaires en éléments majeurs montrent que les rapports entre les différents composés non réduits ( $\%_{\text{mass}}\text{SiO}_2/\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\%_{\text{mass}}\text{K}_2\text{O}/\%_{\text{mass}}\text{CaO}$  et  $\%_{\text{mass}}\text{MgO}/\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3$ ) sont conservés avec des coefficients de détermination  $R^2$  compris entre 0,65 et 0,9 (Figure V.27). Pour ce type d'échantillons, ces rapports font preuve d'une constance assez remarquable<sup>198</sup>.

Pour le prélèvement W.C A.235, les rapports observés sont plus dispersés. Une majorité d'inclusions présentent cependant un rapport constant et peuvent être considérées comme caractéristiques de la réduction. Les inclusions qui montrent des rapports divergents sont vraisemblablement le résultat d'ajouts de forge ou d'un « effet de pépité ». C'est pourquoi, seules les inclusions appartenant au groupe de rapports homogènes feront l'objet de l'analyse en éléments traces (Dillmann & L'Héritier, 2007).

<sup>198</sup> Toutefois, notons que W.C A.152 présente des inclusions en nombre limité. Cinq inclusions seulement ont pu être analysées par EDS.

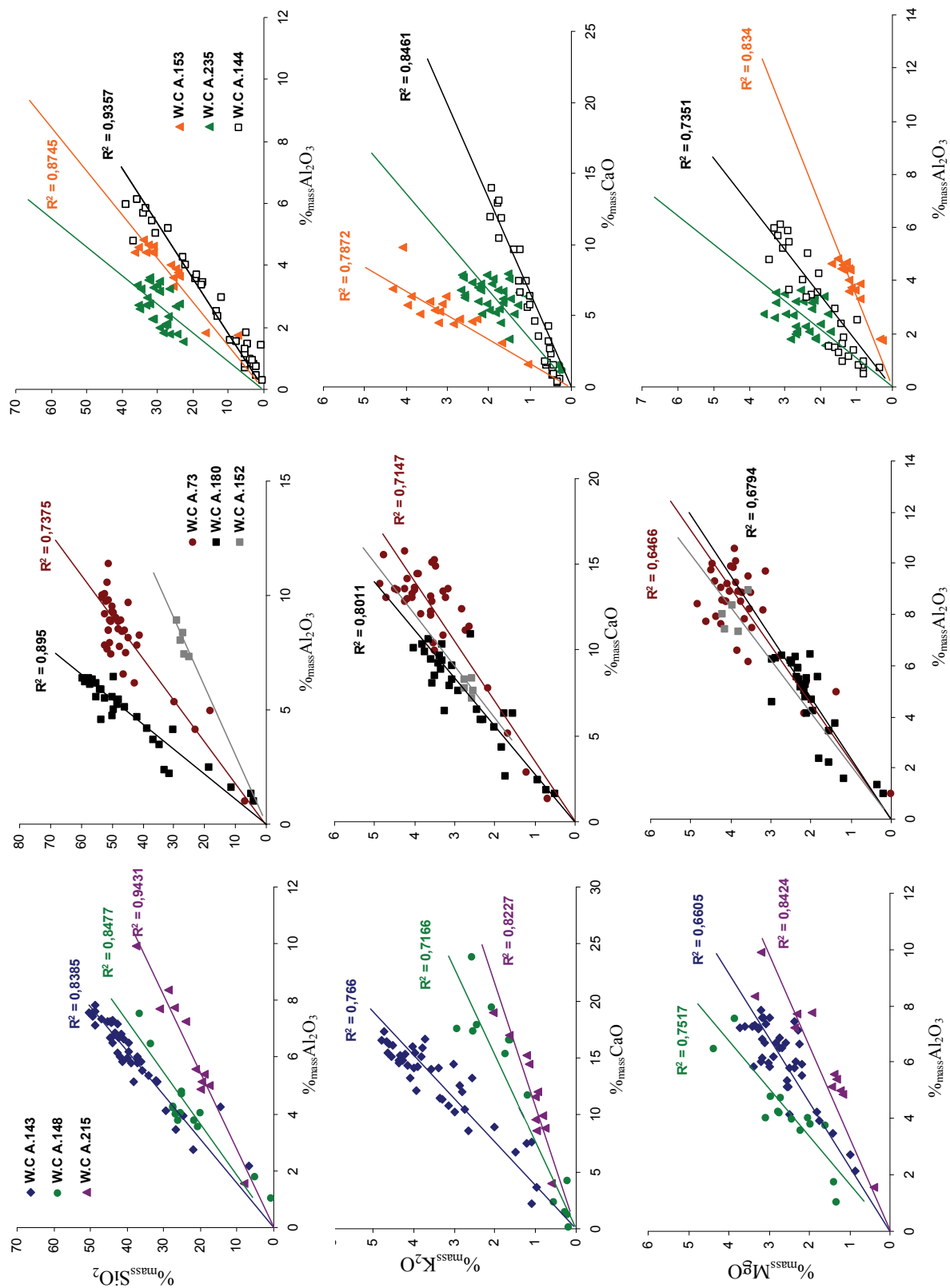


Figure V.27 – Mise en évidence de la constance des rapports des composés non réduits  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}/\text{CaO}$  et  $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  dans les inclusions des armures (EDS)

### III.3. RESULTATS

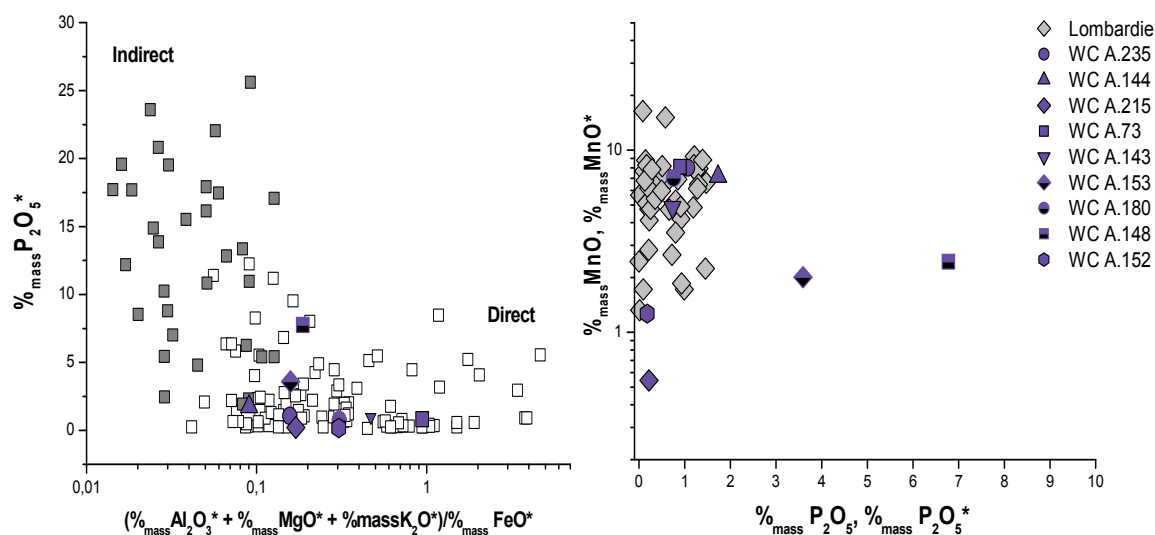
Dans la mesure où ces armures sont datées du XV<sup>e</sup> au XVII<sup>e</sup> siècle, il est nécessaire d'identifier préalablement celles qui sont issues de la filière directe. Dans ce but, nous utilisons l'abaque proposé par Dillmann & L'Héritier (2007) permettant de distinguer les objets issus des deux filières. Les teneurs moyennes pondérées de la surface des inclusions des armures ont été reportées dans cet abaque de discrimination (Figure V.28 ; Gauche). Les résultats révèlent que la plupart des armures se placent dans le domaine du procédé direct. Il est donc envisageable d'examiner leur signature chimique pour discuter de leur origine. Toutefois, le morion W.C A.148 se place dans le domaine indéterminé. Même si cet échantillon se trouve en marge du domaine direct, cette pièce d'armure pourrait autant être issue de la filière directe qu'indirecte<sup>199</sup>. Nous décidons néanmoins d'étudier sa signature. Notons que les conclusions qui pourront être tirées des résultats devront être cependant considérées avec prudence.

Dans la Figure V.28 (Droite) sont comparées les concentrations en oxydes de manganèse et phosphore contenues dans les inclusions des échantillons d'armures avec celles définissant l'espace lombard<sup>200</sup>. On voit que celles-ci sont compatibles, à l'exception de trois armures : W.C A.215, W.C A.153 et W.C A.148.

L'échantillon W.C A.215 contient moins de manganèse (~0,5% en MnO\*) que les minerais et scories lombards étudiés dans ce travail. Il semble possible d'exclure une élaboration de cette armure à partir de ces minerais. Si tel est le cas, une étude en éléments traces permettra cependant d'écarter définitivement une origine lombarde. Les inclusions des deux armures W.C A.153 et W.C A.148 sont, quant à elles, caractérisées par des teneurs élevées en phosphore, bien supérieures à celles observées dans les échantillons lombards (~4 % et 7 % en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>\* respectivement). Même si un enrichissement en éléments majeurs dans les inclusions par rapport à la scorie est possible, ces teneurs sont beaucoup trop importantes pour que le métal de ces armures provienne des vallées lombardes étudiées dans ce travail. Ces résultats iraient dans le sens de l'origine espagnole attribuée par les historiens pour l'armet W.C A.153. En revanche, il remet en question l'origine lombarde du morion W.C A.148 dans l'hypothèse où celui-ci est issu du procédé direct.

<sup>199</sup> Pour déterminer le procédé à l'origine de sa fabrication, nous pourrions, en plus, appliquer la méthode proposée par Desaulty (2008) qui utilise les teneurs de certains éléments traces (Cf. Desaulty (2008), p.266-268). Les scories et donc les inclusions des objets provenant de la réduction directe contiennent une grande quantité d'éléments présents initialement dans le minerai (La, Ce, Sm, Eu...), alors que les inclusions et scories indirectes sont issues de l'affinage d'une fonte considérablement épurée de ces éléments. Desaulty montre que les ordres de grandeur des teneurs en ces éléments permettent de distinguer les deux procédés. Ces teneurs sont significativement plus faibles dans les inclusions issues de l'affinage que celles issues de la réduction directe. Pour appliquer cette méthode, il est donc indispensable d'avoir quantifié les concentrations de plusieurs éléments traces (Ce, Eu, Sm, Th, Y, Zr, ...) dans les inclusions de l'armure, résultat qui n'a pu être obtenu dans cette étude.

<sup>200</sup> La comparaison des rapports des autres éléments majeurs ( $\%_{\text{mass}}\text{K}_2\text{O}/\%_{\text{mass}}\text{CaO}$ ,  $\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3/\%_{\text{mass}}\text{SiO}_2$ ,  $\%_{\text{mass}}\text{MgO}/\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pour l'ensemble des échantillons est consignée dans l'Annexe N.11.



**Figure V.28 – (Gauche): Discrimination des procédés pour les inclusions des armures. (Droite): Comparaison des teneurs absolues en oxydes de manganèse et de phosphore dans les inclusions des armures et des échantillons lombards (EDS)**

A présent, confrontons ces premières observations aux résultats de l'analyse en éléments traces. Sur les sept armures compatibles avec les échantillons lombards, deux (W.C A.215 et W.C A.152) n'ont pu faire l'objet d'une telle analyse en raison de la taille insuffisante de leurs inclusions ( $<6\mu m$ ). Pour les autres armures, un bilan des éléments qui ont pu être quantifiés dans les inclusions, par LA-ICP-MS ou par SR- $\mu$ XRF en géométrie confocale, est consigné dans le Tableau V.13.

**Tableau V.13 – Résultats de l'analyse en éléments traces (teneurs brutes exprimées en ppm) des inclusions des armures. Case hachurée : teneur non mesurée ; case vide : teneur inférieure à la limite de détection**

Echantillons	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Hf	Ta	Th	U	Sc	Ti	V	Cr	As	Be
W.C A.143	124	874	15	72			127	25	34											1910	89		335	
	115	932	17	87	9		124	14	37											1736	60	82	192	
	114	668	12	48			105	14	32											1306	40		396	
	110	627		64			100		39											1970	156		1626	
	113	725	10	82	11		913	14	26											1361	58	304		
	105	637	16	51	9		950	13	24	38										1028	72	398		
	134	937	13	95	8	6	131	20	56	17										1945	70	94	97	
	113	784	15	77			104	13	37								14			1567	80	137		
	44	355	6	36	4	2	444	8	14	8							2		3.49	730	19	13	23	
	41	305	5	32			388	5	13								4			612	34	37	172	
	65	498	10	51	5		641	9	19	17										938	25	43	125	
		564					533		33								61				178		2761	
	27	168	3	12	4		286	3	7	13										282	63	146	373	
	49	285	7	14			355		19											1335	85	496	329	
	109	751		59			829		24											1015	89		2828	
	93	810	16	84	10		916	18	37	15										1532	62	86	146	
	102	677	15	74	6	5	964	8	30	26							7				109	124	271	
	102	909	11	81	9		113	14	33	20							10			1568	109	49	226	
	110	821		61		4	854	17	28	32							7			1304	120	183	602	
	67	525	14	33								10												
	122	696		71																				
	49	204	10	24																				
	88	515	16																					
	110	689	11	49																				
	92	464	11	21																				
	57	468	13	39																				
	104	620	15	60																				
W.C A.73	11	65	<10	24																				
	13	59	<10	31																				
	5	37	<10	16																				
	31	125	<10	51																				
	<10	48	<10	10																				
	78	329	<10	125																				
	31	321	<10	108																				
	43	314	<10	101																				



Tableau V.14 – (Suite)

Echantillons	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Cs	Ba	La	Ce	Nd	Sm	Eu	Tb	Yb	Hf	Ta	Th	U	Sc	Ti	V	Cr	As	Be
W.C A.144	10	77	4	23	5	2	381	3	6				3							500	26	31		337
	37	414	10	69			369		30						51					2434	280	358		1808
	12	201	5	48			835	8	18	19					19					1438	495	359		1233
	9	114		22			650	4	11					19				8		610	54			739
	34	352	14	73	16		208	18	32	18				18	20					1995	157	148		1115
	3	45	2	11	2		190	2	4											342	80	62		145
	3	34		20			118		3					9						557	176	146		207
	17	167	4	33																				
	7	72	<10	18																				
	0	4	<10	11																				
	7	68	<10	18																				
	1	10	<10	15																				
	6	56	<10	28																				
	4	45	<10	22																				
	55	552	<10	113																				
W.C A235		328	22	68			164	20	18															
	51	328		58			177													939		263		1138
	46	333		49	25		184		11											1167	243	770		2006
	54	448	15	52			268		38											1051	40			6884
	31	193	5	43	7	5	150	6	12							7				586	33	68		1244
	33	270	5	41	6	4	144	9	14					5				5		541	34	54		236
	33	180	7	35			116	7	9					6				6		257				328
	39	357	7																					285
	35	323	<10	51																				13
	31	270	<10	36																				
	15	134	14	10																				
	20	147	<10	16																				
W.C A.180	<10	77	8	57																				
	<10	53	5	39																				

Comme cela a été détaillé dans le Chapitre IV § IV.3, faute d'un nombre suffisant d'éléments traces détectés, la comparaison des teneurs absolues dans les inclusions des armures et dans les échantillons lombards est, dans certains cas, quasiment la seule approche possible pour confronter les signatures chimiques. La Figure V.29 représente cette comparaison des concentrations absolues.

Pour la majorité des éléments, ces teneurs sont sensiblement compatibles avec celles des échantillons lombards. On peut toutefois remarquer une particularité pour les éléments Yb, Hf et Th pour les deux armures : W.C A.144 et W.C A.143. Les teneurs observées dans les inclusions de ces armures sont équivalentes ou supérieures aux teneurs maximales contenues dans les échantillons lombards. Pour l'hafnium, on trouve des teneurs atteignant 41 ppm pour une teneur maximale de l'ordre de 6 ppm pour la Lombardie. La teneur maximale en ytterbium pour les échantillons lombards est de l'ordre de 13 ppm, tandis que les concentrations les plus élevées sont respectivement de 19 ppm et 37 ppm pour W.C A.144 et W.C A.143. Enfin, pour l'élément thorium, les teneurs quantifiées dans les inclusions de W.C A.143 sont comprises entre 4 et 14 ppm, à l'exception d'une seule inclusion (61 ppm). La valeur maximale pour la Lombardie est, quant à elle, de l'ordre de 7 ppm. Ces teneurs restent cependant du même ordre de grandeur que pour les scories et ne sont donc pas suffisamment discriminantes pour pouvoir écarter une élaboration à partir d'un minerai lombard. En effet, de telles variations de concentration peuvent être liées aux variations des rendements de réduction. De plus, ce résultat ne concerne que l'analyse de très peu d'inclusions. Par conséquent, pour l'hypothèse de provenance lombarde, aucune armure ne peut être écartée uniquement grâce au filtre des teneurs absolues en éléments traces.

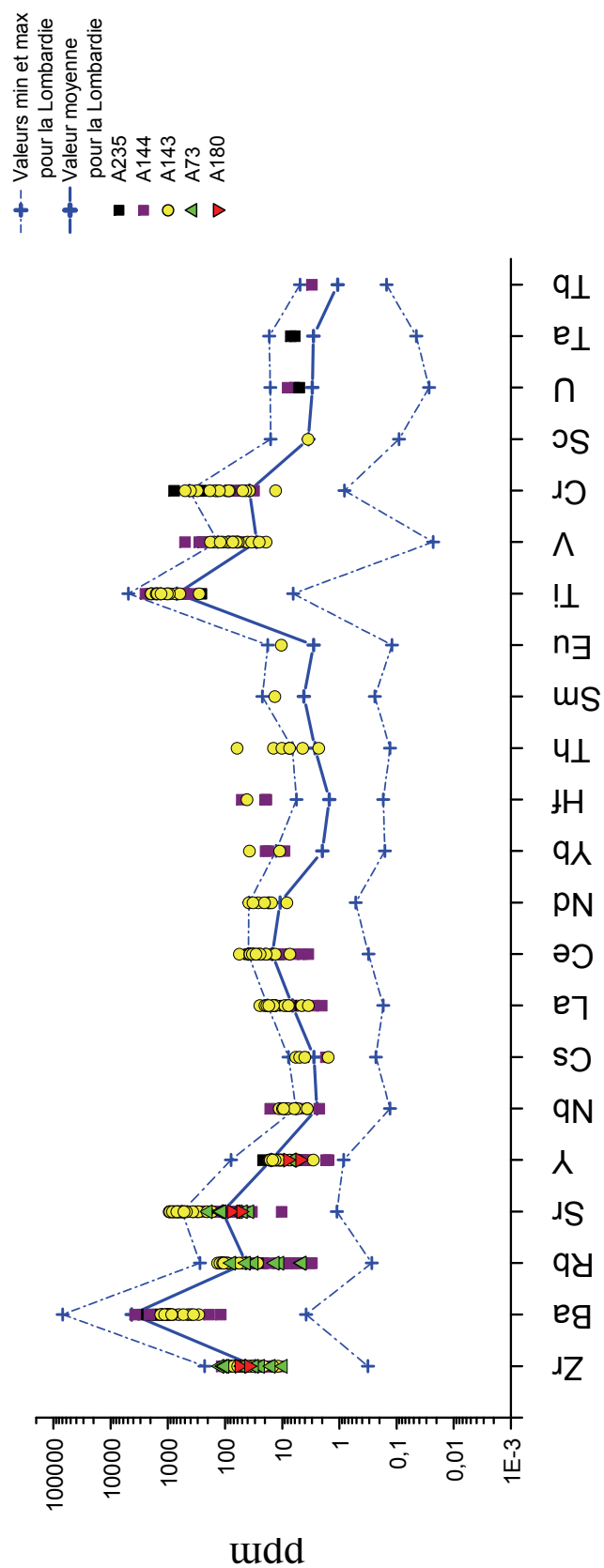


Figure V.29 – Comparaison des compositions en éléments traces des inclusions des armures avec celles des minerais et scories de Lombardie (ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS, SR- $\mu$ XRF confocale)

Dans un deuxième temps, la comparaison des signatures s'effectuera de manière spécifique, adaptée au nombre d'éléments traces quantifiés par armure (voir Chapitre IV § IV.3) :

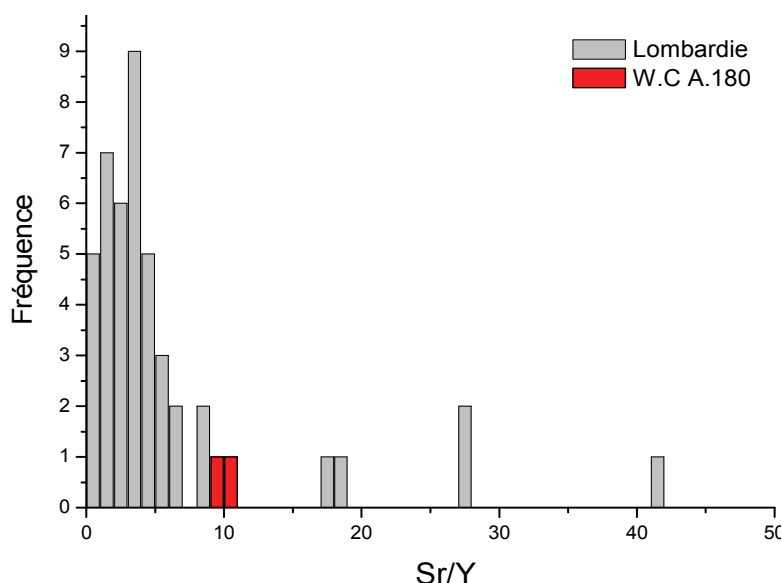
- Lorsque les teneurs des éléments Rb, Sr, Y et Zr, uniquement, ont pu être déterminées, seul le rapport Sr/Y sera observé. Nous avons vu, en effet, que les éléments Rb et Zr risquaient d'être apportés par les contaminants (paroi, charbon de bois, ajouts).

- Lorsque plusieurs éléments traces ont été dosés, nous comparerons plusieurs de leurs rapports. Ces rapports sont formés à l'aide des éléments dont les teneurs se situent au dessus de la limite de détection. Les éléments potentiellement pollués tels que Rb, Zr, Ti et V ne sont pas sélectionnés. L'étude que nous avons menée sur les sources de contamination des éléments majeurs et traces (Chapitre IV § I.2) nous a conduits à minimiser le risque de pollution des éléments Ba et Sr pour les scories produites à partir d'un minerai lombard. On peut donc, avec une certaine prudence, mettre en évidence une signature basée sur ces deux éléments traces pour l'espace de production lombard. Les rapports qu'il est finalement possible de former sont : Y/Yb, Nb/Hf, Nd/Y, Nb/Cs, Ba/Sr, Y/Sr, La/Yb, Y/La.

Nous considérerons successivement les résultats obtenus pour chacune des armures en appliquant les filtres de comparaison des rapports.

#### ○ **W.C A.180**

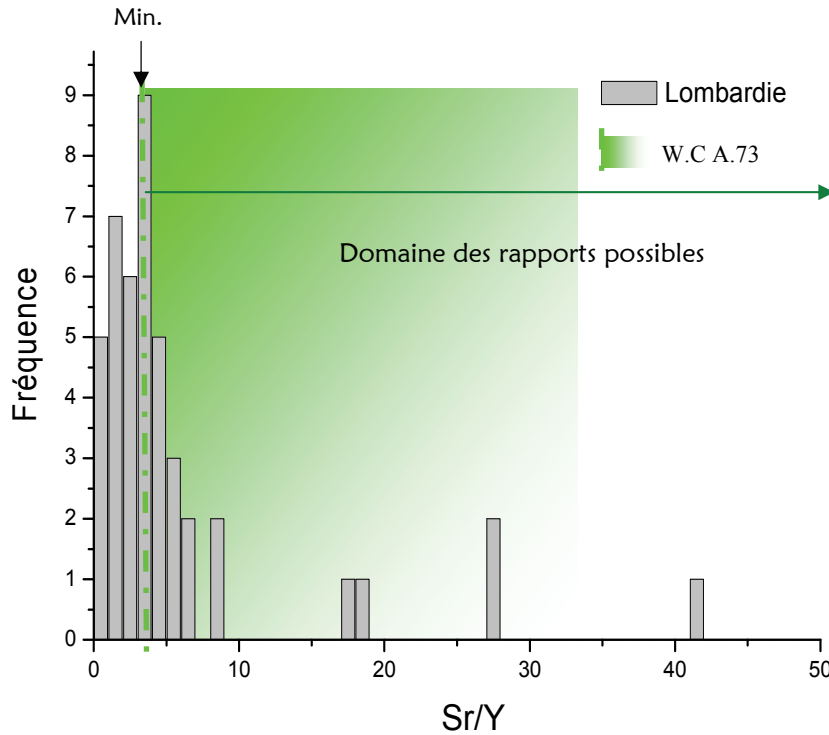
Pour cet échantillon, seules les valeurs du rapport Sr/Y peuvent être comparées à celles des échantillons de la Lombardie (Figure V.30). W.C A.180 présente des valeurs de ce rapport qui ne se différencient pas significativement de celles de la région lombarde. Ce travail ne permettra donc pas d'infirmer son origine lombarde.



**Figure V.30 – Distribution en fréquence des valeurs du rapport Sr/Y pour les échantillons lombards et les inclusions de l'armure W.C A.180 (ICP-MS, INAA, SR- $\mu$ XRF confocale)**

#### ○ W.C A.73

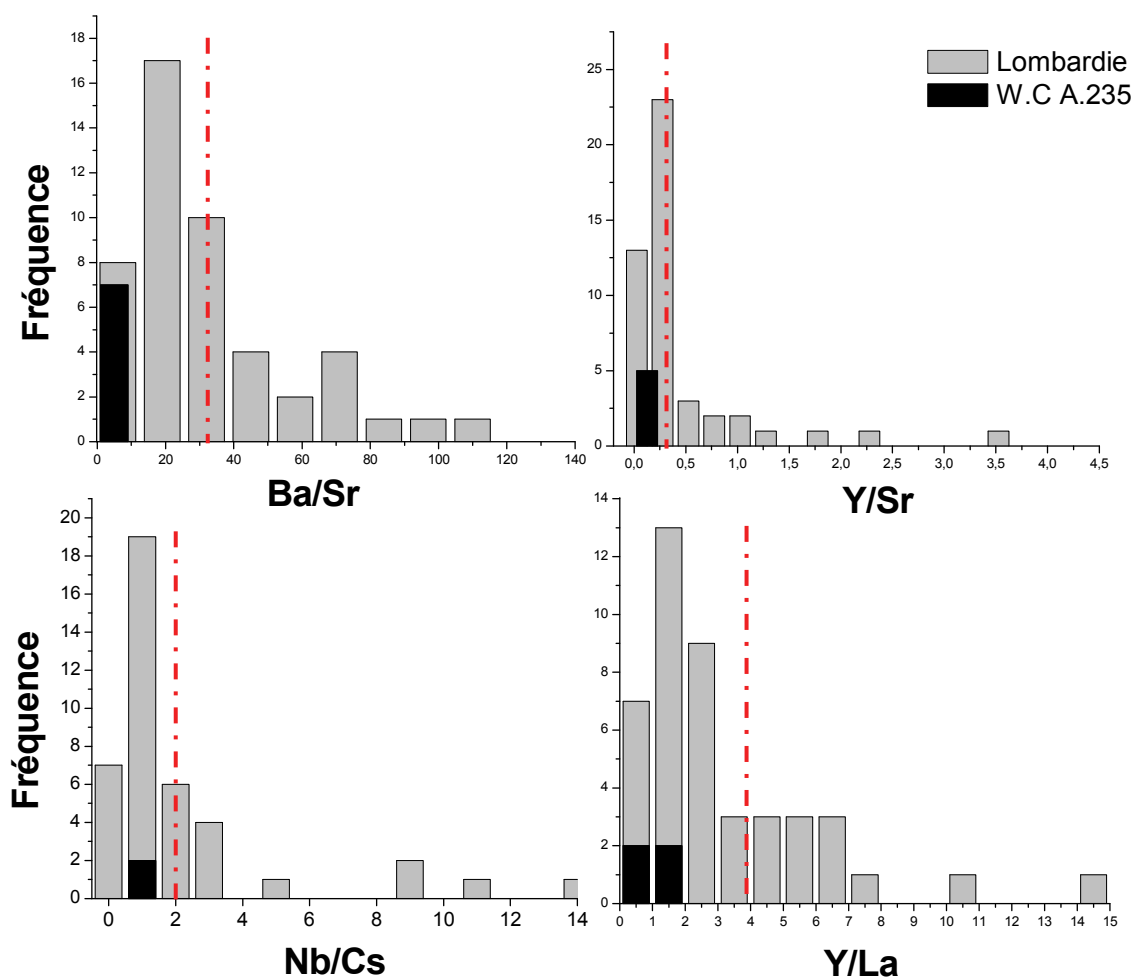
Les teneurs en yttrium pour l'armure W.C A.73 n'ont pu être quantifiées en raison d'une valeur en limite de détection de la SR- $\mu$ XRF pour cet élément, qui est d'environ 10 ppm. Les teneurs dans l'inclusion sont donc moins élevées que cette valeur et les valeurs minimales du rapport Sr/Y sont ainsi supérieures à Sr/10. Si l'on représente la valeur minimale possible de ce rapport dans la Figure V.31 (ligne vert clair), on constate que pour des teneurs en Y proches de la limite de détection bien qu'inférieures à celle-ci, le rapport Sr/Y peut être du même ordre de grandeur que ceux observés dans les échantillons lombards (zone verte) (Figure V.31). On ne peut donc exclure une origine lombarde pour l'armure W.C A.73.



**Figure V.31 – Distribution en fréquence des valeurs du rapport Sr/Y pour les échantillons lombards et les inclusions de l'armure W.C A.73 (ICP-MS, INAA, SR- $\mu$ XRF confocale)**

#### ○ W.C A.235

Pour cet échantillon, quatre rapports d'éléments traces (Ba/Sr, Y/Sr, Nb/Cs, Y/La) peuvent être considérés. Il apparaît, dans la Figure V.32, que les signatures inclusionnaires de l'échantillon W.C A.235 appartiennent au domaine définissant la signature lombarde. Par conséquent, la fabrication de cette armure à partir d'un minerai lombard ne peut être rejetée.



**Figure V.32 – Comparaison des rapports d'éléments traces définissant la Lombardie avec ceux des inclusions de l'armure W.C A.235 (ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS). Trait rouge pointillés : valeur moyenne des rapports définissant la Lombardie**

#### ○ W.C A.144

Les résultats obtenus pour l'armure W.C A.144 sont exposés dans la Figure V.33 sous forme de graphiques en deux dimensions. La majorité des rapports étudiés appartiennent au domaine de définition de la signature lombarde. On constate cependant que pour le rapport Y/Yb la signature de l'armure se différencie nettement de celle de la Lombardie. Il a été montré que ces éléments ne sont pas susceptibles d'être pollués. Cette différence peut donc être considérée comme significative. Néanmoins, cette différenciation est obtenue avec les données d'une seule inclusion, la seule pour laquelle les teneurs ne se trouvaient pas en limite de détection ce qui nous incite à la prudence dans l'interprétation des résultats. Des analyses complémentaires, effectuées sur un plus grand nombre d'inclusions, seraient nécessaires pour confirmer cette tendance.

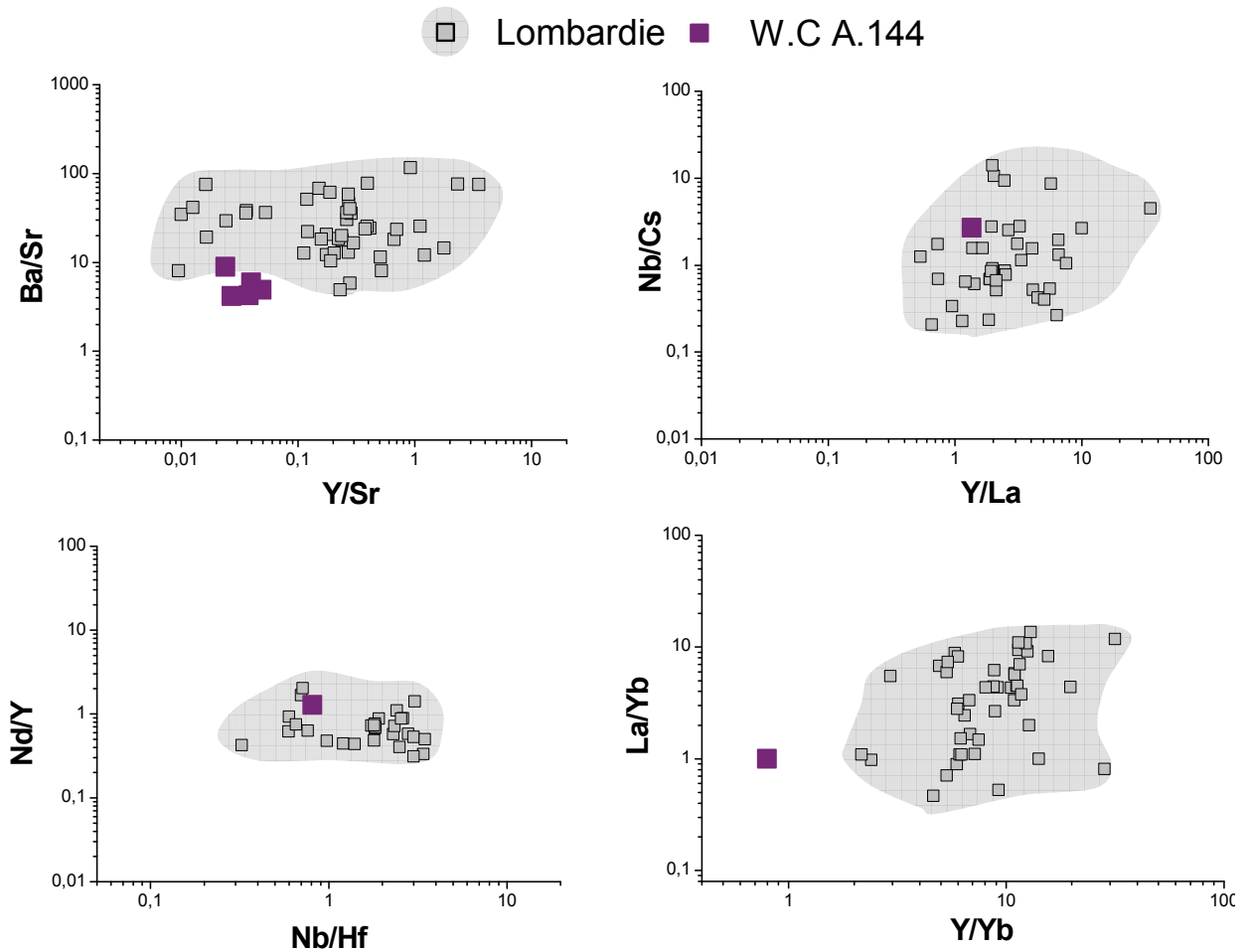


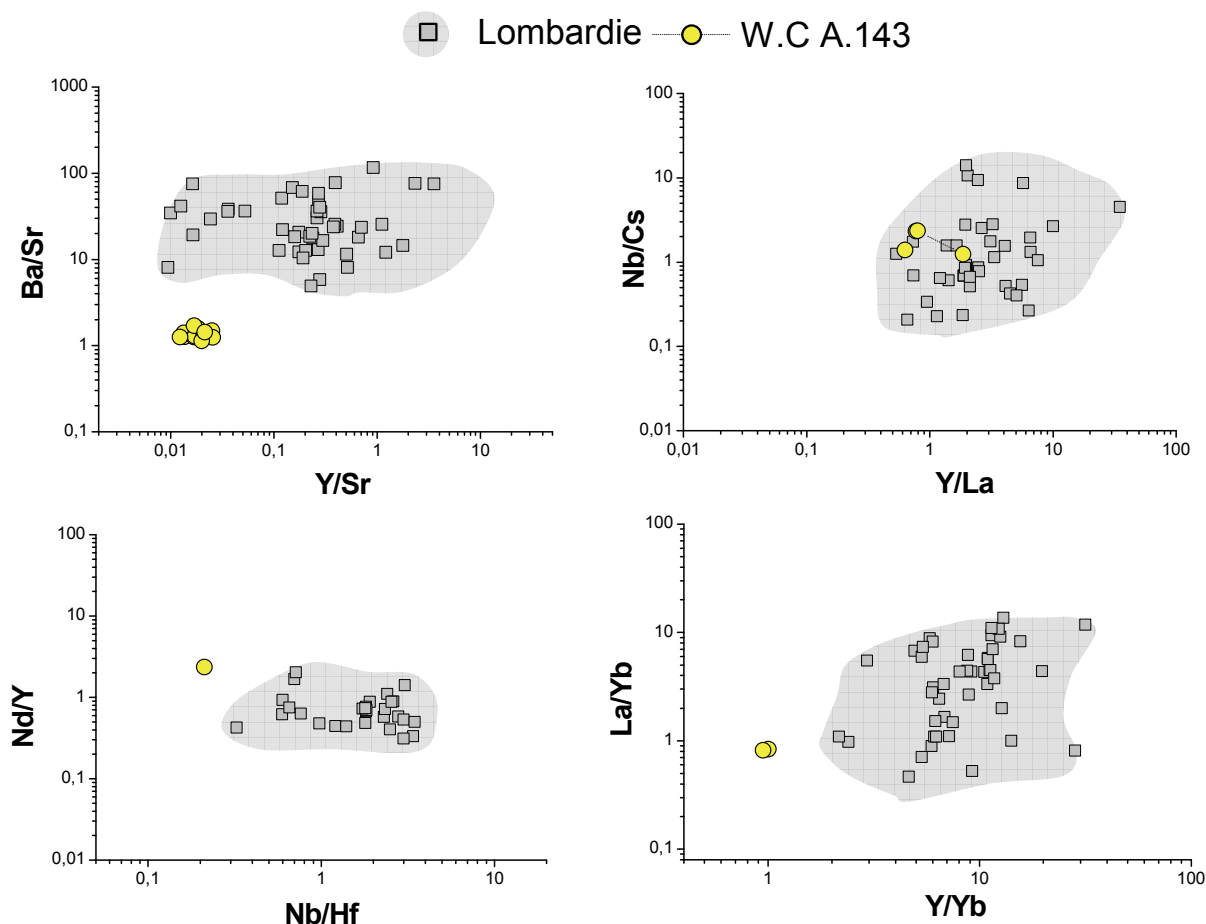
Figure V.33 – Comparaison des rapports d'éléments traces définissant la Lombardie avec ceux des inclusions de l'armure W.C A.144 (ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS)

#### ○ W.C A.143

Pour les inclusions de l'armure W.C A.143, plusieurs rapports formés d'éléments non pollués, Y/Yb et Nb/Hf, n'appartiennent pas au domaine représentant la signature lombarde et s'en différencient nettement (Figure V.34). Il semblerait donc que l'on puisse exclure une origine lombarde pour cette armure. Cependant, notons que peu de valeurs sont disponibles pour chacun des rapports (une à deux inclusions analysées).

Ces résultats sont corroborés pour un grand nombre d'inclusions par ceux obtenus avec le rapport Ba/Sr. Cette différence pourrait cependant être due à une pollution en strontium lors de l'élaboration du métal de l'armure. Il apparaît, toutefois, que la signature de l'armure W.C A.143 pourrait ne pas être compatible avec la signature lombarde étudiée dans ce travail.





**Figure V.34 – Comparaison des rapports d'éléments traces définissant la Lombardie avec ceux des inclusions de l'armure W.C A.143 (ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS)**

Ces observations amènent à questionner l'origine de ce morion. La possibilité d'exclure cette armure de l'espace lombard est un élément nouveau et mériterait d'être approfondie par des analyses complémentaires. La rareté des prélèvements d'armures constitue néanmoins un obstacle important à une telle perspective.

Un bilan de compatibilité avec une origine lombarde pour l'ensemble de ces armures sera tiré dans le Chapitre VI.

# **Chapitre VI :**

**CIRCULATION ET FOURNITURE  
DES MATÉRIAUX FERREUX.  
BILAN ET PERSPECTIVES**



## Chapitre VI

### **CIRCULATION ET FOURNITURE DES MATÉRIAUX FERREUX. BILAN ET PERSPECTIVES**

DANS LE CHAPITRE PRECEDENT ont été présentés en détail les résultats obtenus à l'aide de la méthodologie basée sur l'approche multivariée mise en place dans ce travail ainsi que ceux relatifs au cas particulier des armures. Ces résultats ont permis de relier des matériaux ferreux à des espaces sidérurgiques ou d'exclure des hypothèses de provenance.

Nous allons à présent rassembler l'ensemble de ces résultats et les discuter, afin de dégager des éléments sur le commerce des matériaux ferreux liés aux espaces d'étude d'une part, et sur l'approvisionnement des chantiers de construction d'autre part. Nous discuterons aussi, de manière plus générale, de l'apport de ce travail aux études de provenance des matériaux ferreux selon différents points de vue méthodologiques.

## **I. LA CIRCULATION ET LE COMMERCE DES PRODUITS SIDÉRURGIQUES DANS LE VICDESSOS ET LE COUSERANS**

### **I.1. BILAN DES PROVENANCES : UNE DIVERSITE DES ORIGINES**

En premier lieu, nous allons nous intéresser aux informations apportées par l'approche multivariée sur l'origine des objets trouvés sur les sites archéologiques du haut Sabarthès et du Couserans. Rappelons que les objets examinés n'ont pas une qualité spécifiquement élevée, à l'exception des lames de couteaux. Dans le Tableau VI.1, est dressé un bilan des indices de provenance de ces objets rassemblés dans le Chapitre précédent.

En considérant l'Ariège dans sa « globalité » et de manière diachronique, au moins 13 objets étudiés et prélevés sur des sites ariégeois (sur 34) ont été réalisés à partir du métal issu des moulins ariégeois. Parmi ces fers, la majorité (12 sur 13) est issue de minerais du Mont Rancié (vallée du Vicdessos). Ces observations semblent confirmer la grande hégémonie de la mine de Rancié à l'époque médiévale pour les fournitures du minerai aux installations sidérurgiques au moins d'une partie du haut Sabarthès et du Couserans. Néanmoins, on remarque également qu'une part importante des objets ne provient pas de cette zone sidérurgique. Ces résultats montrent donc, qu'au sein d'une région de production de métal ferreux, on trouve également des objets réalisés à partir d'un fer non local. Il faut donc considérer le fait que d'autres zones de production, proches ou plus éloignées de l'Ariège, sont susceptibles d'avoir fourni du fer aux sites ariégeois et ont donc alimenté le marché du fer local.

On peut appliquer une lecture plus fine des résultats en examinant la localisation des sites archéologiques par rapport aux sources de minerais ainsi que leur nature (château, site de production, etc.), mais aussi le type d'objets d'une part et la chronologie d'autre part.

Tableau VI.1 – Récapitulatif des indices de provenance pour les objets mis au jour en Ariège

SITES	Nom objet	Ariège		Montagne- Noire	Andorre	Lombardie	Autres		Fonction
		Rancié (Vicdessos)	Riverenert (Couserans)				Mn	<del>Mn</del>	
VICDESSOS	MONTREAL-DE-SOS	29522	X						fer de trait
		29421	X ?				X ?		clou de charpente
		29342					X		plaque
		29566	X						fer de trait
		29336	X						clou de charpente
		29431						X	clou
		29591					X		fer de trait
		29409	X ?				X ?		fer d'équidé -mulet
		8889					X		couteau
		9227					X		couteau
		8844	X						couteau
		8858	X						couteau
COUSERANS	CASTEL-MINIER	CM05-2-31					X		fer d'équidé ?
		CM05-2-34	X						?
		CM05-2-36	X						?
		CM05-2-54	X						petite tige
		CM05-2-59	X						anneau
		CM06-2002-1					X		clou ?
		CM07-2044	X						?
		i10013	X						pointerolle
	MIRABAT	MIR1					X		clou de charpente
		MIR2					X		clou de charpente
		MIR3					X		clou de charpente
		MIR5					X(P)		clou de charpente
		MIR6					X		clou de charpente
		MIR7		X					clou de charpente
		MIR8					X		clou de charpente
		MIR9	X ?				X ?		clou de charpente
		MIR10					X		clou de charpente
		MIR11	X ?				X ?		clou de charpente
		MIR12					X		clou de charpente
	Ste-CATHERINE	Ste Cath n2					X		clou
		Ste Cath n4	X						clou
		Ste Cath n5					X		clou

(P) Minerai riche en phosphore

Autres ~~Mn~~ Autre région de production au minerai manganésifère  
~~Mn~~ Autre région de production au minerai non manganésifère

## I.2. INFLUENCE DE LA TYPOLOGIE DES OBJETS, DE LA LOCALISATION ET DE LA NATURE DES SITES

### I.2.1. *Les sites de consommation*

#### I.2.1.1. Typologie des objets

Pour le site de Montréal-de-Sos, la moitié des objets étudiés, datés des XIII<sup>e</sup>-XIV<sup>e</sup> siècles, ont été produits à partir du minerai de la vallée du Vicdessos, vraisemblablement à partir de celui du Mont Rancié. Ces produits s'apparentent plutôt aux objets de consommation courante, clous et quelques couteaux. Ce type de production se retrouvait localement (Verna, 2001). Par ailleurs, deux fers de trait, liés à l'activité militaire intègrent également ce corpus ariégeois. Il n'est pas non plus étonnant de les retrouver parmi la production locale puisque, à la fin du XIII<sup>e</sup> siècle, la zone de production confectionnait des armes telles que des arbalètes et des bassinets<sup>201</sup>.

Les résultats révèlent aussi que la part du fer provenant d'autres régions n'est pas à négliger : exactement la moitié des objets analysés. Pour cinq échantillons, deux couteaux, une plaque de fer, un fer de trait et un clou, il est certain qu'une élaboration à partir du minerai du bassin de Vicdessos peut être rejetée. On peut penser que le mobilier militaire comme le fer de trait circule et peut provenir de zones plus lointaines

Enfin, d'autres objets sont d'une origine ariégeoise possible mais non confirmée : un clou de charpente et un fer de mulet. Même si la fonction du clou de charpente est liée à la consommation courante, il n'est pas exclu que le charpentier vienne d'ailleurs et l'apporte avec lui. De la même manière, une origine ariégeoise n'a pu être validée pour le fer de mulet MdS29409. Cet objet est d'usage courant mais circule également. Il ne serait pas étonnant qu'il provienne de régions sidérurgiques périphériques.

En définitive en ne considérant dans un premier temps que le facteur de la typologie des objets, il semblerait que pour ce site, quelque soit le type d'objets (clou, fer de trait, fer d'équidé, couteau), certains sont d'origine ariégeoise (5 sur 12), d'autres non (5 sur 12). Se dégage donc, à partir de l'archéométrie, un mélange des sources d'approvisionnement sur un site localisé dans le Vicdessos.

Pour les châteaux de Mirabat et de Sainte-Catherine, un seul type d'objet a été étudié. Le château de Mirabat a une occupation qui pourrait remonter à la première moitié du XIII<sup>e</sup> siècle et les clous étudiés seraient datés de la fin du XIII<sup>e</sup>-début XIV<sup>e</sup> siècle. A la lumière des résultats, on peut voir que la grande majorité des clous analysés (8 sur 12) ne semblent pas

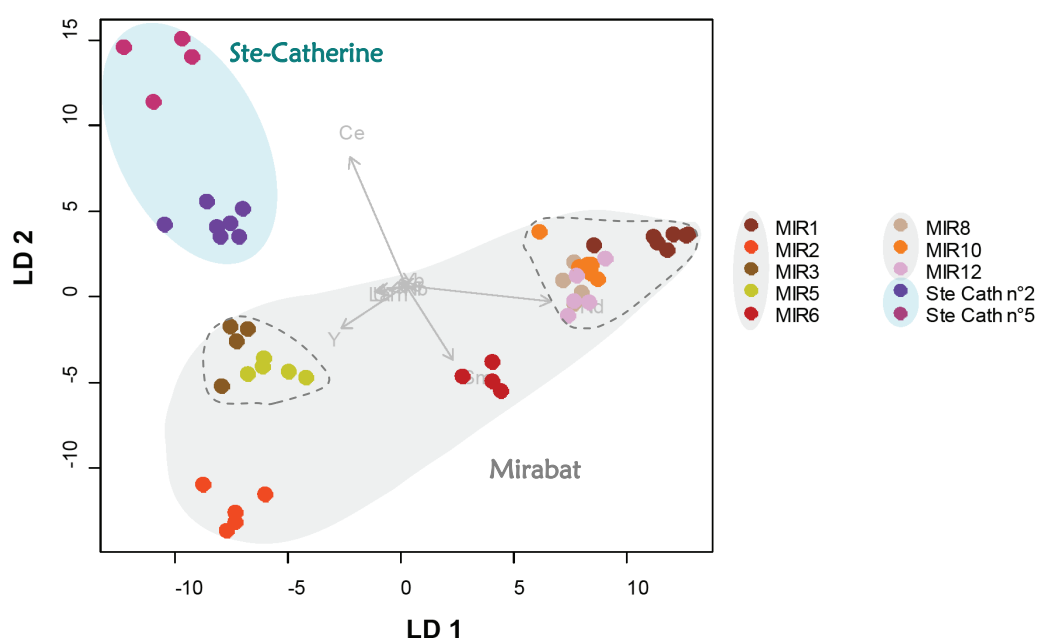
---

<sup>201</sup> Cf. Verna (2001), *op. cit.*, p. 152-156. La confection d'épées ou de lances exige un savoir-faire particulier de la part du forgeron. Ces armes, de facture délicate, étaient fournies par une région spécialisée dans leur production.

provenir ni du Vicdessos, ni du Couserans. Pour ces derniers, une provenance de la Montagne Noire ou de l'Andorre peut être également rejetée. Ainsi, un seul clou est vraisemblablement originaire de l'espace ariégeois (MIR7) et aurait, en outre, été réalisé à partir d'un minerai extrait certainement au niveau de la mine de Riverenert (Couserans). De plus une provenance du Couserans ou du Vicdessos ne peut, non plus, être totalement exclue pour deux autres échantillons.

Sur les quelques clous analysés pour le château de Ste-Catherine, datés de la fin du XIII<sup>e</sup> - début XIV<sup>e</sup> siècle, deux sur trois sont d'origine non ariégeoise sans qu'il soit possible d'en déterminer la provenance dans cette recherche. Un seul clou semble ainsi être ariégeois dans cette partie du bassin sidérurgique. Il faudrait assurément analyser un nombre plus significatif de clous pour pouvoir mettre en évidence la part d'objets provenant de la zone de production ariégeoise sur le site.

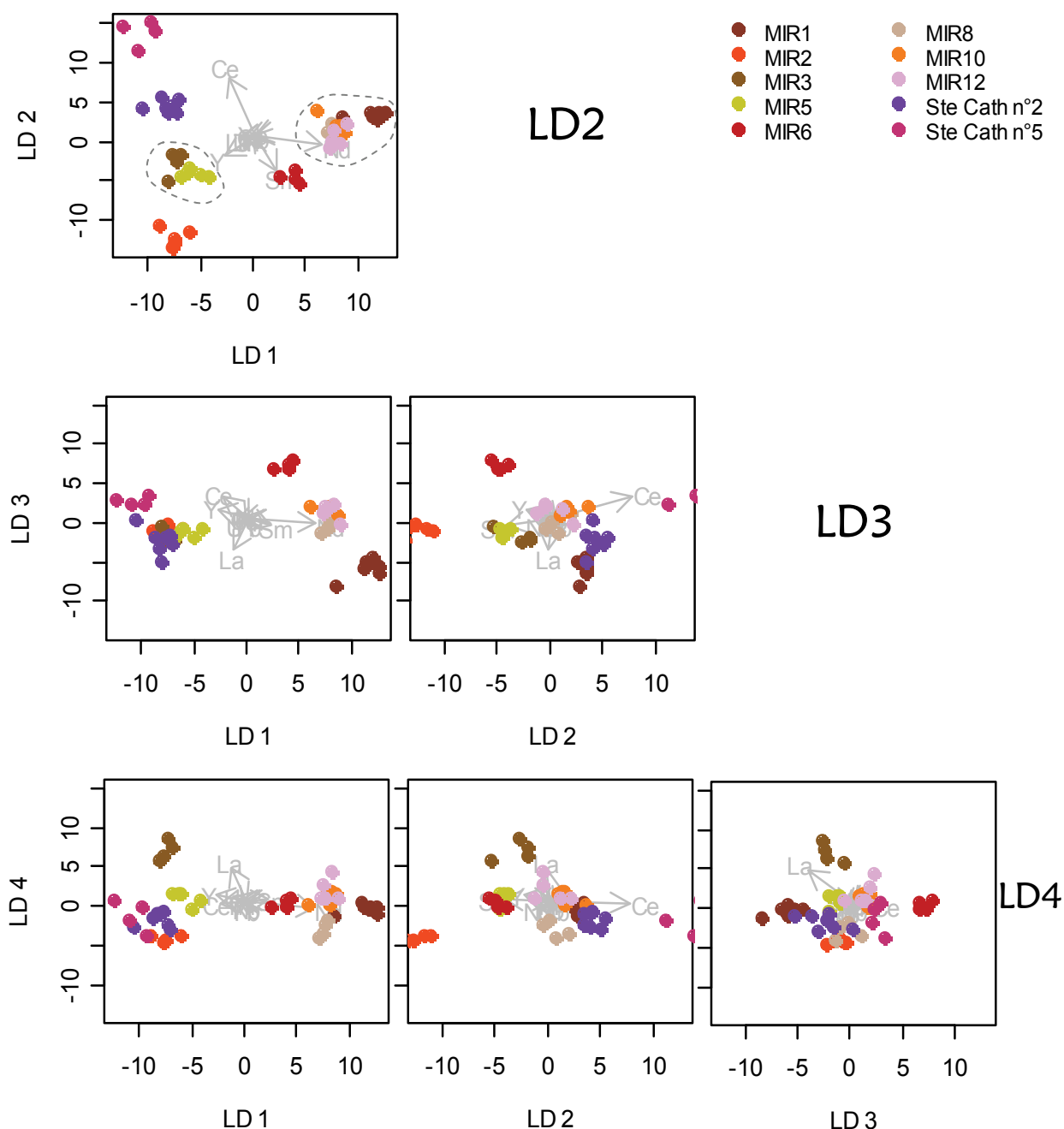
On peut se demander si les clous non ariégeois mis au jour à Mirabat sont homogènes entre eux du point de vue de leur signature chimique, d'une part, mais aussi avec ceux du château de Sainte-Catherine d'autre part. A l'aide de l'analyse discriminante, il apparaît en premier lieu que les sources d'approvisionnement pour les deux sites castraux n'étaient pas identiques, leurs clous possédant des signatures distinctes dans le plan de projections (LD1, LD2) (Figure VI.1). Plusieurs groupes de signatures se différencient également pour les clous du château de Mirabat. De plus, on peut émettre l'hypothèse que certains d'entre eux pourraient avoir la même origine. Il est en effet possible de former deux groupes spécifiques d'objets, dans le plan (LD1, LD2) pour lesquels les signatures chimiques seraient sensiblement proches au sein de chacun d'eux dans l'espace multivarié (contour pointillés dans la figure).



**Figure VI.1 – Mise en évidence par analyse discriminante des provenances diverses pour les clous d'origine non ariégeoise retrouvés sur les sites castraux de consommation du Couserans. Projections sur le plan discriminant (LD<sub>1</sub>, LD<sub>2</sub>). Contour pointillés : groupe homogène de signatures chimiques**



Dans le but de confirmer ces deux derniers groupes, le résultat de la projection dans les premiers plans discriminants est illustré dans la Figure VI.2. On constate que les représentations obtenues ne permettent pas de distinguer de façon suffisamment explicite les observations des clous les constituant, à l'exception de l'échantillon MIR1, dans le plan (LD1, LD3). Par conséquent, la possibilité d'une provenance commune pour les clous de ces deux groupes, à l'exception de MIR1, n'est pas à exclure.



**Figure VI.2 – Analyse discriminante des données des clous d'origine non ariégeoise retrouvés sur les sites castraux de consommation du Couserans. Projections sur les plans formés par les axes LD1, LD2, LD3, LD4**

Les sources d'approvisionnement en fer pour les clous de charpente de Mirabat sont ainsi diverses, comme l'attestent les différents héritages chimiques détectés dans leurs inclusions. Les clous arrivent avec le charpentier ou sont achetés à part. Leur provenance peut dépendre de celle du charpentier. Les charpentiers en charge de la construction ou de l'entretien de la charpente auraient pu également se fournir en différentes sources. De plus, nous avons montré que ces sources se distinguent de celles du château de Sainte-Catherine.

Par ces résultats, une diversité des provenances est également mise en avant pour un seul type d'objets. Même si le marché de la clouterie peut être différent de celui des autres objets, nous constatons, à nouveau, un mélange des sources d'approvisionnement sur ces deux sites de consommation de l'espace ariégeois.

#### I.2.1.2. Localisation des sites

Le site de Montréal-de-Sos est situé à cinq kilomètres environ de la mine de Rancié. Nous avons vu que la moitié des objets étudiés ont été produits à partir du minerai de la vallée du Vicdessos, vraisemblablement à partir de celui du Rancié. Ce résultat confirme que la situation géographique du château de Montréal-de-Sos favorise l'achat de fer issu de la mine de Rancié. La fortification, bâtie par les comtes de Foix, était un ouvrage majeur dans leur géopolitique au XIII<sup>e</sup> siècle (voir Chapitre III § I.3.2). Ainsi, même si le *castrum* est localisé à proximité de la mine de Rancié et s'il se trouve sous la suzeraineté des comtes de Foix, le fer produit localement n'était pas la seule consommation. Le site est également localisé à la périphérie de grands espaces sidérurgiques, ce qui laisse également supposer qu'il pouvait s'approvisionner en fer produit dans ces régions. Les résultats semblent montrer que proximité de la mine du Rancié et pouvoir économique se combinent. De plus, le site bénéficie d'un emplacement relativement facile d'accès, à proximité des routes de transit. Ainsi, le transport de produits sidérurgiques de diverses origines sur ces routes commerciales peut rendre propice la présence de fournitures extérieures au Comté de Foix sur le site Montréal-de-Sos.

Dans le Vicdessos, l'augmentation de la production à partir de la fin du XIII<sup>e</sup> siècle, avec l'implantation de nombreuses moulins, se combine à une accélération des échanges du minerai et du fer, sous forme de demi-produits mais aussi d'objets en fer. Si les échanges concernent principalement le commerce local au XIII<sup>e</sup> siècle, les sources écrites révèlent une ouverture vers des espaces plus vastes à partir du XIV<sup>e</sup> siècle (Verna, 2001). Quelques détails nous sont donnés sur ce commerce. Les ferratiers de Toulouse viennent s'approvisionner en fer du comté dans des villes où s'organise la vente de la production locale (par exemple à Tarascon et Foix) ou alors, le fer est directement chargé par les transporteurs sur les lieux de production. Si le fer du comté est ainsi exporté, ces lieux d'échange sont aussi des places où la vente de fer provenant d'autres zones de production est attestée. Le haut Sabarthès alimenté par la mine de Rancié n'est donc pas uniquement un espace de production. Il est tout autant un espace de marché ouvert où circulent des produits de différentes provenances. Les résultats

obtenus sur la provenance des objets examinés dans ce travail semblent ainsi illustrer la complexité du marché du fer dans le haut Sabarthès du point de vue économique.

Pour les objets d'une origine différente à l'Ariège, les zones de production de la Montagne Noire et de l'Andorre ont pu être écartées. Il faudra s'intéresser principalement aux fers du Minervois qui concentrent également des lieux d'extraction et de transformation du fer. D'après les sources écrites, du fer provenant de cette région, mais dont la forme n'est pas précisée, était importé dans le comté jusqu'en 1450<sup>202</sup>. Le fer catalan, produit en majorité sur les versants du mont Canigou, en haut Vallespir et en Conflent, ainsi que le fer des monts de Lacagne sont deux autres hypothèses de provenance. Ces espaces étaient des bassins majeurs de l'industrie sidérurgique médiévale réduisant des minerais manganésifères (voir Chapitre I § IV.3 et § IV.5). Enfin, un seul échantillon (MdS29431) semble avoir une provenance plus lointaine, ses inclusions ne contenant pas de manganèse. Dans la mesure où aucun élément majeur n'est caractéristique d'un minerai particulier, la question de la provenance pour cet objet, issu de la filière directe, demeure ouverte.

Le château de Mirabat se situe à l'est du Couserans, dans le haut Salat. Il est plus éloigné des zones de production et non localisé dans le Vicdessos. Contrairement à la fortification de Montréal-de-Sos située dans le Vicdessos, il est plus difficile d'attester la présence de fer réalisé à partir du minerai du Rancié pour un site établi dans cette zone du Couserans. On remarque ainsi que nombre de clous d'une provenance extérieure à l'Ariège constituent la majeure partie du corpus (8 sur 12). Nous avons vu que l'unique origine ariégeoise mise en évidence pour les clous de Mirabat serait alors le minerai exploité à Riverenert (MIR7). Seule une quinzaine de kilomètres séparent les deux sites. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce résultat :

**1-** En première approche, ces résultats peuvent illustrer, d'une manière cohérente, l'éloignement du château par rapport aux sites de production approvisionnés en minerai du Mont Rancié. A ce titre, rappelons que seules certaines moulins du Couserans, des vallées d'Ercé et de Massat, sont alimentées en minerai de la mine en vertu d'un traité d'échange établi au XIV<sup>e</sup> siècle (voir Chapitre I § IV.1.3). Néanmoins, un point majeur à noter est que ce traité n'est conclu qu'à partir du milieu du XIV<sup>e</sup> siècle.

**2-** Du point de vue chronologique, il se peut donc que certains clous analysés ici soient datés d'avant la période de l'accord du traité, c'est-à-dire avant que les moulins des vallées d'Ercé et de Massat soient alimentées par le minerai de Vicdessos. Dans ce cas, le faible nombre de clous de provenance ariégeoise peut aussi restituer l'usage presque exclusif du minerai de la mine de Rancié par les moulins du Vicdessos. Les mines de fer dans le Couserans (à Riverenert et Ustou) ne s'imposant pas par leur puissance et leur nombre, ces résultats

<sup>202</sup> Cf. Verna (2001), *op. cit.*, p. 214.

pourraient alors témoigner que le travail du fer dans cette partie de l'Ariège ne soit pas développé avant l'accord de 1347-1348.

3- Enfin, ce résultat pourrait également témoigner d'une ouverture du marché dans la région du Couserans. Néanmoins, il faut garder toute la prudence nécessaire car un seul type d'objet (clou) a été ici examiné.

Même si le Couserans est un secteur cloisonné par les cols, les échanges avec les secteurs limitrophes existent (Verna, 2001). Le château de Mirabat se situe à proximité des hauts cols du versant sud qui communiquaient avec le Pallars (Espagne). De plus, un nouveau pouvoir est mis en place dans cette zone du Couserans au XII<sup>e</sup> siècle, la vicomté de Couserans, et le château de Mirabat a sans doute été édifié entre la fin du XII<sup>e</sup> siècle et le XIII<sup>e</sup> siècle par les vicomtes du Couserans (Lasnier, 2007). Dès la création de la vicomté, les relations commerciales et les échanges vers le sud avec le Pallars sont intensifiés<sup>203</sup>. Cet espace où est attestée la pratique de la réduction directe a occupé une place majeure dans l'économie du fer médiéval de la région<sup>204</sup>. Les gisements en minerai de cette région comportent également un fort pourcentage de manganèse. Il n'est donc pas exclu que certains clous puissent avoir été réalisés à partir du fer du Pallars. Néanmoins, même si la documentation est lacunaire à ce sujet, notons que la large fourchette de datation des clous s'insère également dans le contexte politique d'hostilité qui oppose les vicomtes de Couserans au comté de Pallars au début du XIV<sup>e</sup> siècle (Lasnier, 2007). Ce contexte historique particulier pourrait par conséquent amener à considérer d'autres hypothèses d'approvisionnement.

Le château de Sainte-Catherine, également localisé dans le Couserans, se situe quant à lui dans le castillonnais (zone ouest du Couserans). Alors qu'un seul clou semble avoir été élaboré à partir d'un minerai de la mine de Rancié (Ste Cath n4), aucun n'est fabriqué à partir du minerai de la mine de Riverenert. D'après les sources écrites, du « fer de Foix » pouvait être acheminé vers le Comminges à partir de Foix<sup>205</sup>. Cependant, ce témoignage ne concerne que le XV<sup>e</sup> siècle. Il n'est pas, non plus, exclu que ce clou provienne de la production d'une mouline située dans le haut Salat, ravitaillée en minerai du Rancié.

Le château de Sainte-Catherine est localisé aux confins de l'Ariège, près du Comminges à l'ouest. Le col reliant la vallée avec le haut Comminges a été une voie de communication privilégiée. Dans cette région, les activités d'extraction et de réduction sont attestées, surtout dans l'Aspet, et l'existence de moulins est mentionnée (Verna, 2001). Le site de Sainte-Catherine dépend également politiquement du comté du Comminges aux XIII<sup>e</sup>- XIV<sup>e</sup> siècles (Lasnier, 2007). Cette intégration politique<sup>206</sup> pourrait donc également être une ouverture pour

<sup>203</sup> Certes, le commerce du fer est modeste en comparaison des échanges consacrés aux produits alimentaires et aux draps par exemple, mais ce produit circule également. Verna (2001), *op.cit.*, p141.

<sup>204</sup> Cf. Verna (2001). *op.cit.* p.64.

<sup>205</sup> En passant par la Bastide-de-Sérou. Cf. Verna (2001), *op.cit.*, p.217.

<sup>206</sup> Même si celle-ci est estompée en raison du traité organisant l'échange entre le minerai de la vallée de Vicdessos et le charbon de bois du Couserans.

des échanges avec le Comminges mais aussi la Gascogne. Le fait que les clous puissent provenir de cette région est donc une hypothèse à vérifier.

En définitive, il semble que la majorité des clous aient une provenance extérieure au bassin ariégeois (Videssos, Couserans). Si les grandes voies de transport du fer ariégeois, plus spécifiquement du fer de Foix, sont bien déterminées, certains échanges en profondeur, dans le Couserans, sont plus difficiles à reconstituer.

### *1.2.2. Le site de production de Castel-Minier*

Le minerai de la vallée du Videssos, au XIV<sup>e</sup> siècle, approvisionnait la mouline de Castel-Minier localisée dans le Couserans (voir Chapitre IV § III.3). Nous nous sommes intéressés à l'origine d'objets reliés à la forge du site ou au château. Contrairement aux objets précédemment examinés, la fourchette de datation s'étale ici du XIV<sup>e</sup> au XV<sup>e</sup> siècle. Sur les huit objets collectés, six semblent avoir été produits à partir du minerai du Mont Rancié. Une grande majorité des objets est donc issue d'un minerai de la vallée du Videssos.

Deux objets n'ont cependant pas été réalisés à partir de fer local (CM05-2-31 et CM06-2002-1). La forme et la taille de l'échantillon CM05-2-31 supposent un fragment de fer d'âne<sup>207</sup>. A cette époque, le transport des marchandises était surtout effectué grâce aux animaux de bât, l'âne et le mulet, qui voyagent. Ceci pourrait expliquer que l'échantillon ne soit pas issu d'un minerai du Videssos. Pour l'échantillon CM06-2002-1, il est délicat d'apporter une hypothèse car sa forme ne nous permet pas de lui attribuer une fonction particulière.

Ainsi, dans ce cas précis, les résultats mettent en exergue un paysage complètement différent par rapport aux autres sites. Nous avons vu que la zone géographique où se situe le site est soumise au délicat problème de l'approvisionnement en minerai, le Couserans ne pouvant répondre aux besoins en minerai de ses moulins. A partir de l'accord signé en 1347-1348, la mouline de Castel-Minier, localisée à proximité du Videssos, fait partie de celles approvisionnées en minerai du Rancié. Ce minerai ne sort pas librement de la vallée de Videssos mais résulte d'une distribution surveillée et donc d'une politique de rétention. La production de la mouline de Castel-Minier est totalement dépendante de cette fourniture. Les résultats obtenus ici sont ainsi le reflet du contrôle politique de l'approvisionnement en minerai et non celui d'un marché.

Cette étude semble donc montrer que les hommes du château, notamment, forgeaient et utilisaient le métal produit à proximité. La présence de la mouline voisine influence

---

<sup>207</sup> Aucune estampure carrée ou crampon n'est visible. De plus, l'observation macroscopique, souligne la mauvaise qualité de l'échantillon (très mauvaise propreté inclusionnaire) d'un point de vue métallurgique, signe d'une réalisation peu soignée. Mais le déplacement de ce type d'objet pourrait expliquer une signature différente de celle de la région.

directement les fournitures en fer, ce qui n'était le cas pour aucun des sites de consommation précédemment examinés. A cela, s'ajoute le fait que le site se situe en fond de vallée, ce qui rend la présence de fournitures extérieures beaucoup plus rares à Castel-Minier qu'elles ne pouvaient l'être à Montréal-de-Sos, château par ailleurs lui-même localisé à proximité des moulins de la vallée du Vicdessos. Les deux objets qui n'ont pas été réalisés à partir du minerai du Mont Rancié ne sont ici qu'une exception. Sur le lieu de Castel-Minier, quel que soit le type, clou, anneau, mais aussi une pointerolle retrouvée dans la galerie des Anciens des mines d'argent du site, l'objet est manufacturé à partir du fer de la mouline.

*In fine*, deux aspects peuvent être mis en lumière :

- Les échanges contrôlés entre le charbon du Couserans et le minerai de la vallée du Vicdessos dans le cadre du traité pour cette partie du Couserans.
- L'isolement géographique du site de Castel-Minier : les hommes du château forgeaient uniquement le fer de la mouline.

### I.3. PROVENANCE ARIEGEOISE DES FERS DE CONSTRUCTION DE LA COLLEGIALE SAINT-ÉTIENNE DE CAPESTANG

Les exportations des produits métallurgiques ariégeois ont été pressenties par les sources écrites. Nous avons considéré la présence de fer de Foix aux environs de Narbonne à Capestang. Pour cela, la provenance de fers de construction de la collégiale Saint-Etienne de Capestang, potentiellement approvisionnée par la production du Comté de Foix, a été examinée. Dans le Tableau VI.2, nous avons recensé les résultats de provenance obtenus dans le chapitre précédent.

**Tableau VI.2 – Récapitulatif des indices de provenance pour les fers de construction directs de la collégiale Saint-Etienne de Capestang**

SITES	Nom objet	Ariège	Lombardie	Montagne-Noire	Dauphiné	Autres	
		(Videssos)				Mn	<del>Mn</del>
Collégiale (Capestang)	CAP1	X					
	CAP3	X					

Autres Mn Autre région de production au minerai manganésifère  
~~Mn~~ Autre région de production au minerai non manganésifère

La filière à l'origine des fers de construction CAP1 et CAP3 étant celle du direct, leur provenance a pu être étudiée. Ces fers semblent avoir été produits à partir d'un minerai ariégeois, sans doute à partir de celui du Vicdessos. Il est donc possible d'attester la présence

du fer de Foix dans la construction de la collégiale. Dans une première approche, ce constat viendrait confirmer que la ville de Narbonne pouvait recevoir du Comté de Foix, du fer produit dans le Vicdessos (voir Chapitre I § IV.1.3). Le fait qu'on le retrouve également à Capestang est un résultat davantage intéressant car sa présence n'est pas documentée par les sources. Nous discuterons dans le paragraphe suivant de la qualité de ce produit (fer ou acier).

#### I.4. RESTITUTION ET SYNTHÈSE DES VOIES DE CIRCULATION

Trois sites castraux, non directement liés à une mouline, ont été examinés : un château dans le Vicdessos, à proximité de la mine du Rancié (Montréal-de-Sos); deux châteaux dans le Couserans, l'un proche de la mine de Riverenert (Mirabat) et l'autre du Comminges (Sainte-Catherine). Les résultats obtenus sur la provenance des objets, qui s'inscrivent dans la période des XIII<sup>e</sup>-XIV<sup>e</sup> siècles, témoignent de la complexité du commerce du fer à l'échelle de l'espace de production ariégeois.

La provenance d'objets ferreux retrouvés sur un quatrième site, Castel-Minier, localisé dans le Couserans, a également été étudiée. Ce site isolé de fond de vallée, constitue une « entité » distincte des autres sites du point de vue chronologique et de l'approvisionnement. Les objets ont en effet été réalisés à partir du fer produit dans la mouline voisine, approvisionnée en minerai du Mont Rancié dans le cadre du traité d'échange.

L'ensemble des résultats obtenus permet de restituer certaines voies de circulation, dans le Couserans et le Vicdessos, empruntées par le minerai de la mine de Rancié et les produits sidérurgiques. Nous avons vu que les résultats obtenus sur les provenances des objets analysés diffèrent en fonction du site. La Figure VI.3 résume la provenance des objets étudiés, et plus largement, les axes de circulation mis en évidence dans ce travail. Nous les confrontons ici aux apports des sources écrites.

Notons que nous avons fait coexister les deux périodes, XIII<sup>e</sup>-XIV<sup>e</sup> et XIV<sup>e</sup>-XV<sup>e</sup> siècles, sur la carte. Il faut souligner que le commerce du minerai et des produits sidérurgiques a certainement évolué au cours de ces trois siècles<sup>208</sup>. Néanmoins, les voies de circulation traditionnelles mises en évidence aux XIII<sup>e</sup>-XIV<sup>e</sup> siècles persistent et se perpétuent au-delà du XV<sup>e</sup> siècle (Verna, 2001). Sur la carte, les dates sont précisées pour chaque axe de circulation. Des diagrammes circulaires permettent de visualiser la provenance des objets pour chaque site archéologique. Pour ces derniers, les chiffres représentent le nombre d'objets associés à chaque catégorie de provenance.

<sup>208</sup> D'autant plus qu'une période de crise, de 1356 jusqu'à la fin du XIV<sup>e</sup> siècle, perturbe l'industrie sidérurgique dans la région. A ce sujet, voir les chapitres « L'émergence d'une économie de guerre » et « Le commerce marqué par la guerre » dans Verna (2001), *op. cit.*, p.197-213. Notons que les axes de circulation traditionnels sont maintenus pendant et après la crise. Les sources écrites révèlent surtout de nouvelles conditions de distribution du « fer de Foix ». Cependant, celles-ci pourraient également être imputées à l'augmentation de la documentation qui éclaire davantage le commerce du « fer de Foix » à la fin du XIV<sup>e</sup> siècle.

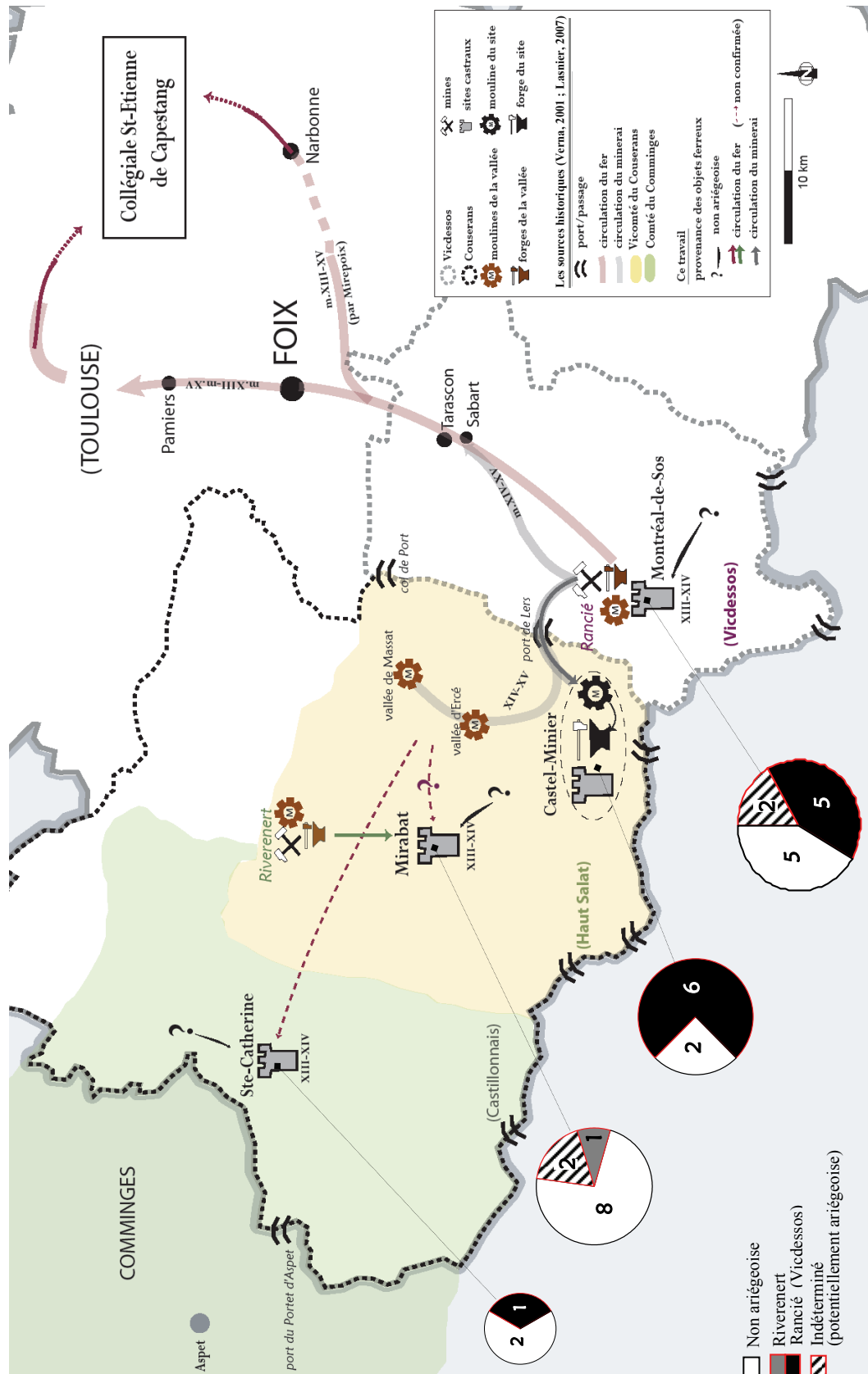
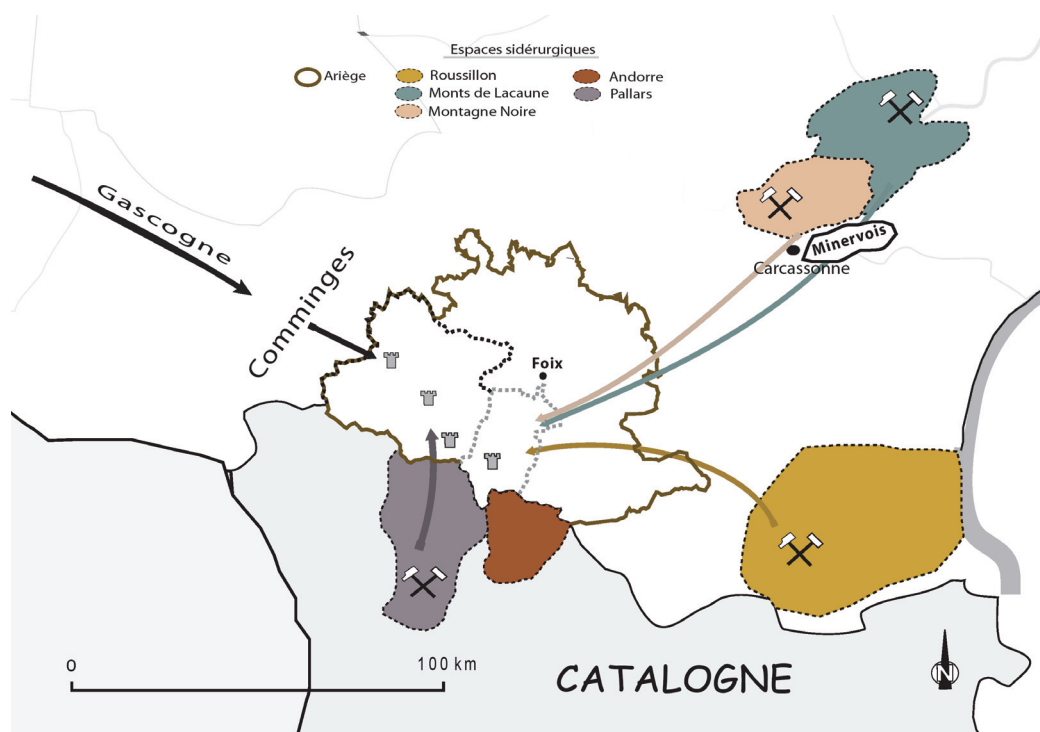


Figure VI.3 – Carte de la circulation des minerais et produits sidérurgiques dans le Couserans et le Vicdessos (XIII<sup>e</sup>-XV<sup>e</sup>). Diagrammes circulaires : provenance des objets pour chaque site étudié. Chiffres dans les diagrammes : nombre d'objets associés à chaque catégorie de provenance



Pour terminer, à partir des observations relevées dans cette partie ainsi que dans le Chapitre IV, la Figure VI.4 présente les autres hypothèses de provenance proposées pour les objets mis au jour sur les sites archéologiques du Vicdessos et du Couserans et qui sont d'une origine non ariégeoise.



**Figure VI.4 – Autres hypothèses de provenance pour les objets d'origine non ariégeoise retrouvés dans le Vicdessos et le Couserans. Bassins sidérurgiques avoisinants l'espace ariégeois**

### I.5. NATURE DU FER ARIEGEOIS

Jusqu'alors, nous n'avons pas considéré la nature du matériau. Or, on sait que plusieurs auteurs ont mis en évidence la production d'alliages particulièrement carburés en Ariège probablement en lien avec l'utilisation d'un minerai riche en manganèse (voir Chapitre I § IV.1). Il apparaît donc intéressant de mettre en relation la composition des alliages ferreux étudiés dans le présent travail avec leur origine. Nous proposons d'examiner les informations apportées par l'analyse métallographique pour les objets mis au jour sur les sites ariégeois<sup>1</sup>, et les fers de construction de la collégiale St-Etienne.

Il nous a paru intéressant de considérer les objets dont la fonction ne nécessite pas *a priori* une carburation particulière. Tout d'abord, il s'agit pour la grande majorité d'objets communs

<sup>209</sup> Les objets du site de Montréal-de-Sos n'ont pas fait l'objet d'une étude métallographique. Ils n'ont donc pas été associés à cette partie.

comme les clous, petits éléments métalliques dont on sait qu'un fer aciéré ne semble pas adapté et qu'un alliage ferritique (ferrite ou acier doux) est la plupart du temps plus adéquat, sans toutefois en exclure la possibilité d'une production marginale plus aciérée (Pagès, 2009). Nous pouvons leur associer des tirants et goujons dont les nombreuses études sur ce type de produit, et sur différents monuments, n'ont révélé aucune carburation particulière<sup>210</sup> (Figure VI.5) (L'Héritier, 2007) ainsi que de corps d'outil (pointerolle)<sup>211</sup>. Pour ces derniers, de nombreuses études métallographiques ont révélé que cette partie de l'outil est généralement réalisée en alliage ferritique ou peu carburée afin de conjuguer leurs propriétés avec la dureté de la pointe en acier (Guillot & Fluzin, 1987 ; Guillot *et al.*, 1991; Guillot *et al.*, 1995). Les traitements conférés aux fers de trait sont variés. L'étude métallographique réalisée sur de nombreuses pièces par V. Serdon, dans le cadre d'une thèse sur l'armement de trait au Moyen Âge, montre une grande hétérogénéité du taux de carbone (de l'acier doux à l'acier eutectoïde) dans le métal de ce type d'objets (Serdon, 2003). Néanmoins, l'usage auquel ces fers de trait sont destinés laisse penser que des traitements spécifiques (trempe, cémentation de la pointe) peuvent avoir été réalisés par les artisans du Moyen Âge afin d'en améliorer leur résilience. Nous avons donc préféré prendre en compte cette éventualité.

Nous avons ainsi pris soin d'éviter tout objet (ou partie d'objet) dont la fonction exige d'être carburé et qui, quelle que soit son origine, le sera par ajout d'acier, par soudure ou cémentation.

Les objets sélectionnés sont souvent hétérogènes du point de vue de la distribution en carbone. Afin d'exprimer un degré de carburation, nous avons utilisé la typologie métallographique mise au point par Pagès (2009) qui tient compte de la proportion des différents types d'alliages par rapport à la surface totale<sup>212</sup>. Cette typologie considère deux paramètres, la proportion des zones aciérées et la teneur en carbone pondérée :

<sup>210</sup> « Sur l'ensemble des bâtiments sur lesquels des analyses ont été publiées, il semble que le fer mis en oeuvre dans la construction monumentale médiévale soit en général un matériau très ordinaire, produit en masse et qui, après une épuration plutôt peu poussée, n'a ni fait l'objet d'un tri, ni reçu de traitements thermochimiques spécifiques à la forge afin de lui conférer des propriétés particulières. Une seule exception s'est à ce jour présentée avec l'exemple des tirants du Grand Promenoir du Palais des Papes d'Avignon pour lesquels l'emploi d'un acier relativement homogène a été mis en évidence » (L'Héritier, 2007).

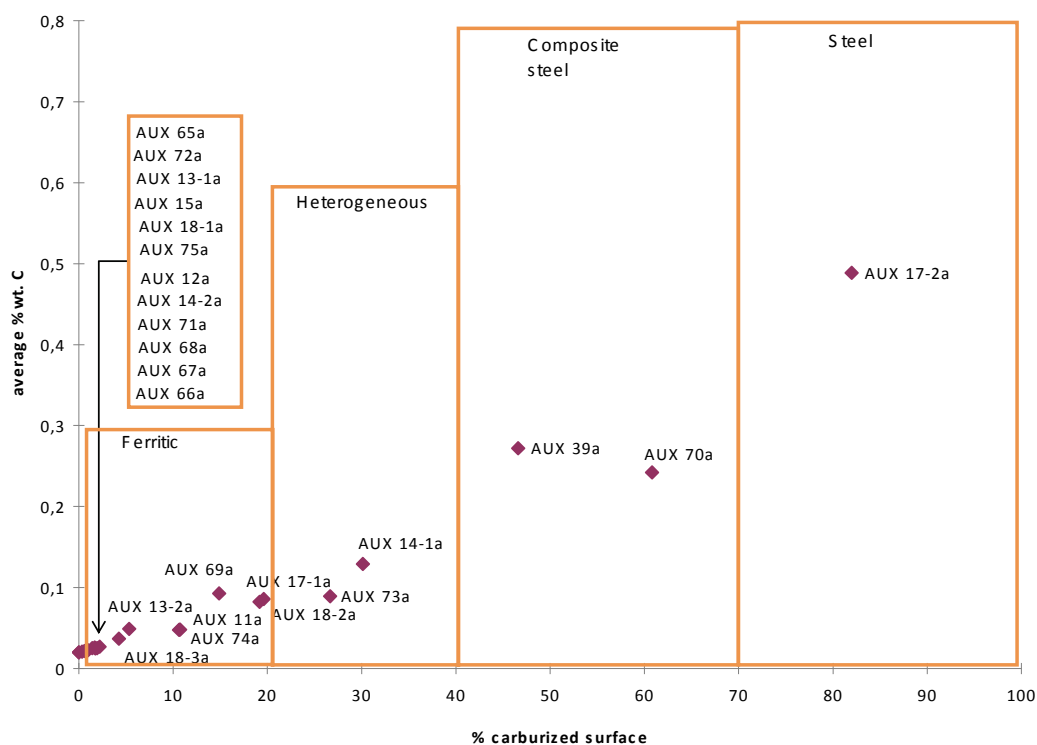
<sup>211</sup> Seul le corps de la pointerolle i10013 a été ici considéré, car la pointe des pointerolles est usuellement faite en acier.

<sup>212</sup> Notons qu'initialement cette typologie est proposée pour le classement de demi-produits issus de la métallurgie directe. Cf. Pagès (2009), p.208-209.

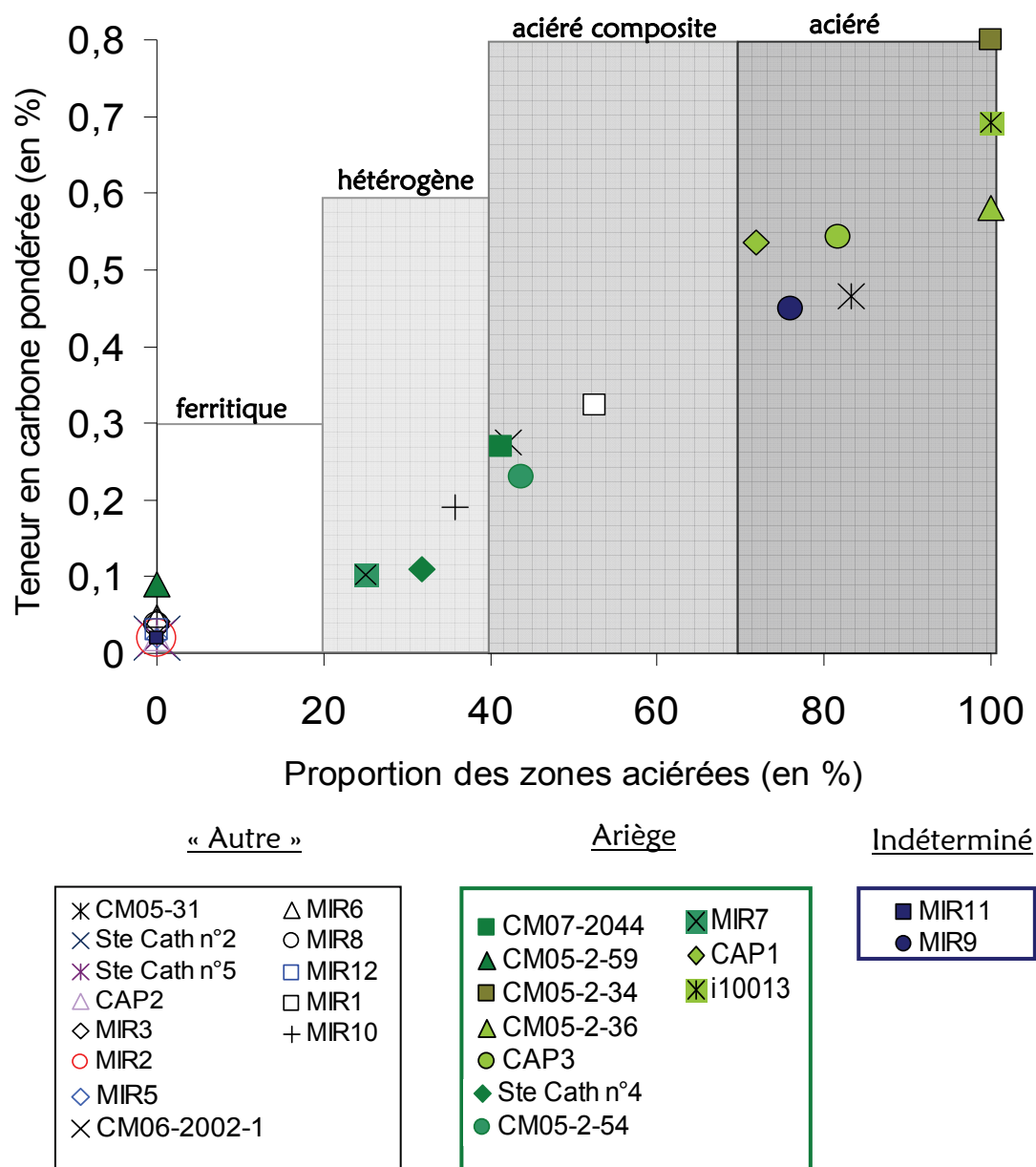
**Tableau VI.3 – Typologie métallographique pour les produits issus de la métallurgie directe (Pagès, 2009)**

Qualification	ferritique	hétérogène	aciéré composite	aciéré
% de zones aciérées (à plus de 0,2% de C) (% de zone ferritique)	0 – 20 (80 – 100)	20 – 40 (60 – 80)	40 – 70 (30 – 60)	70 – 100 (0 – 30)
teneur pondérée en carbone	< 0,3%	< 0,6%	< 0,8%	< 0,8%

M. L'Héritier a utilisé cette méthodologie pour caractériser les alliages ferreux de tirants et goudons de la cathédrale d'Auxerre. A titre de comparaison aux résultats de notre étude, les données de ses analyses sont illustrées sous forme de graphique dans la Figure VI.5. On constate que très peu de fers d'œuvre (3 sur 23) sont de nature aciérée (acier composite et acier) tandis que la majorité est fait d'un alliage ferritique (18 sur 23). Ces résultats illustrent ce qui a été précédemment soulevé sur la nature des matériaux ferreux des monuments, à savoir qu'aucune carburation particulière ne semble manifeste pour ce type de produits.

**Figure VI.5 – Rapport entre le % de carbone pondéré et la proportion des zones aciérées dans les faces polies des fers de construction de la cathédrale d'Auxerre (M. L'Héritier)**

Dans ce travail, les proportions des zones aciérées dans les faces polies des échantillons et les teneurs en carbone pondérées ont été calculées<sup>213</sup> pour chaque échantillon sélectionné. Les résultats sont représentés dans la Figure VI.6. Le lecteur trouvera, dans l'Annexe P, le détail de l'étude métallographique pour chacun de ces objets.



**Figure VI.6 – Rapport entre le % de carbone pondéré et la proportion des zones aciérées dans les faces polies des échantillons mis au jour en Ariège et des fers de construction de la collégiale St-Etienne de Capestang. « Ariège » : objets d'origine ariégeoise ; « Autre » : objets d'origine non ariégeoise ; « Indéterminé » : objets d'origine ariégeoise non confirmée**

<sup>213</sup> A l'aide d'un logiciel de traitement d'image, la proportion aciérée des échantillons est estimée en pourcentage à partir des surfaces qu'occupent les zones carburées sur la face polie attaquée au réactif Nital. Quant au taux de carbone pondéré, il est également chiffré au moyen du logiciel de traitement d'image à partir des surfaces qu'occupent les différents types d'alliage fer-carbone sur les sections polies (Pagès, 2009).

Sur ce graphique, sont repérés les domaines des quatre classes proposées par Pagès : ferritique, hétérogène, composite et aciéré. On peut observer que, pour plus d'un tiers des objets, le métal se classe dans la catégorie « ferritique ». Un point majeur à noter est qu'un seul objet d'origine ariégeoise peut être classé dans cette catégorie. Ensuite, la nature du métal de trois objets (Ste Cath n°4, MIR7 et MIR10) est attribuée à la catégorie des alliages « hétérogènes ». Ce lot regroupe à la fois des objets d'origine ariégeoise et non ariégeoise (« Autre »). Enfin, les deux derniers types d'alliages ferreux, acier composite et acier, sont constitués par la moitié, quasiment, des échantillons analysés (11 sur 25). Dans le groupe « acier composite », les échantillons sont composés en moyenne de 41% à 53% de zones carburées. Dans le groupe « acier », les zones aciérées sont plus carburées. La teneur pondérée en carbone est supérieure à 0,4% de carbone, mais certaines phases renferment plus de 0,6% de carbone pouvant même atteindre l'eutectoïde (CM05-2-34). Dans cette famille d'objets, la majorité ne contient pas de ferrite mais est uniquement composée de plusieurs zones aciérées. Dans ces deux dernières classes d'alliages ferreux, on trouve principalement des objets réalisés à partir de fer ariégeois. Ainsi, seuls trois objets ne sont pas issus de l'Ariège.

Afin d'illustrer ces observations, nous avons classé dans un histogramme (empilé) les objets en fonction de leur origine (« Ariège », « Autre ») et des différentes classes d'alliages. Les objets à tendance ferritique (classes « ferritique » et « hétérogène ») ont été rassemblés ainsi que ceux à tendance aciérée (classes « aciéré composite » et « aciéré ») (Figure VI.7).

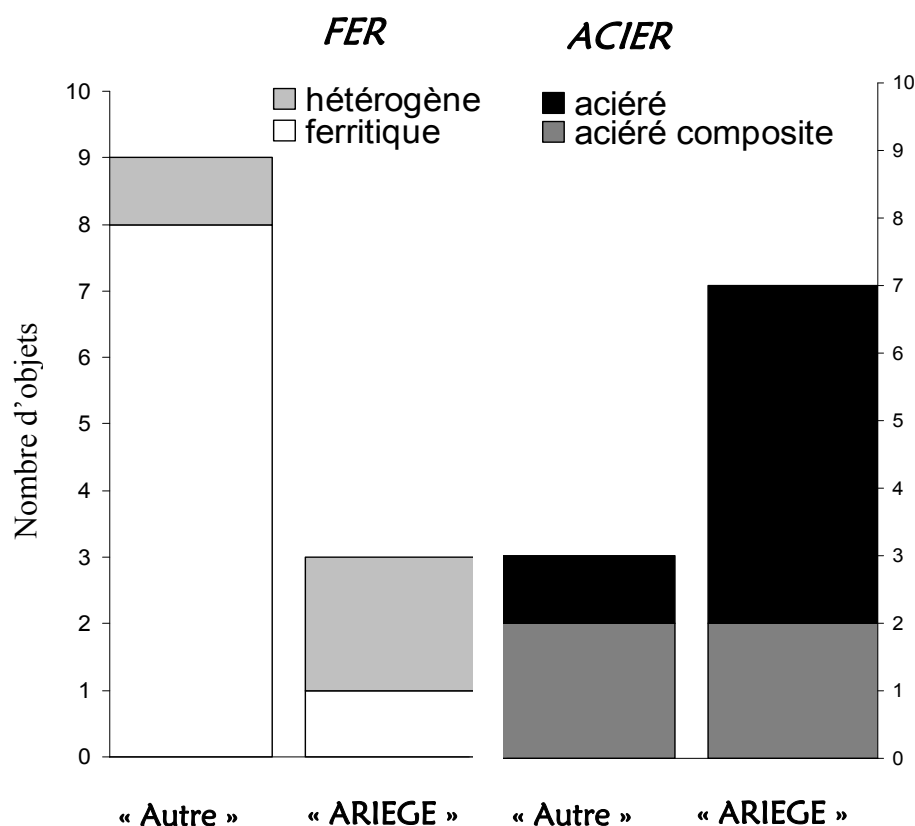


Figure VI.7 – Histogramme empilé de répartition du type d'alliage ferreux en fonction de la provenance du matériau (« Ariège », « Autre »)

Il est possible de constater que les objets à tendance ferritique n'ont, en majorité, pas été réalisés à partir de fer ariégeois (9 échantillons sur 12 au total). Seuls trois d'entre eux ont une origine ariégeoise et deux contiennent, de plus, une partie carburée (type « hétérogène»). Au contraire, la plus grande partie des objets à tendance aciérée sont issus de l'espace ariégeois (7 sur 10 au total).

Le corpus analytique n'est évidemment pas suffisant pour tirer des conclusions générales, mais à ce niveau d'observation, force est de constater qu'une tendance significative se dégage. Les objets ariégeois sont réalisés à partir d'un métal plutôt aciéré en comparaison de ceux qui ne proviennent pas d'Ariège. On peut rapprocher ces observations de celles des sources historiques qui indiquent que le fer produit dans les moulins ariégeoises est désigné comme un métal hétérogène (*merlaria*) comprenant des fers et des aciers résultant de différents degrés de carburation à l'intérieur du bas fourneau (Verna, 2001). Cette production d'acier naturel est une des caractéristiques de la production de l'Ariège<sup>214</sup>. On retrouverait donc dans ces résultats la spécificité du fer ariégeois<sup>215</sup>.

Pour la collégiale St-Etienne de Capestang, le métal des échantillons d'origine vraisemblablement ariégeoise est aciéré (classe « acier »). Les résultats ainsi obtenus montrent que la ville de Narbonne recevait du Comté de Foix un type d'acier. L'Héritier & Dillmann (sous presse) ont mis en évidence qu'il n'y avait en aucun cas recherche de l'obtention d'un matériau aux caractéristiques particulières dans la construction gothique pour plusieurs églises médiévales du nord du royaume de France, en particulier pour la construction à Rouen, à Troyes et Auxerre. Des analyses réalisées sur d'autres bâtiments médiévaux, comme le donjon du château de Vincennes (Juhin, 2005) ou la cathédrale de Beauvais (Robin & TERNON, 1994), permettent d'aboutir à la même conclusion. Nous verrons que c'est également le cas avec la grande majorité des fers de construction du Palais des Papes, exception faite de barres d'acier mises en œuvre dans la galerie du Grand Promenoir. Hormis quelques cas qui demeurent à ce jour exceptionnels, la présence d'acier dans la matrice des fers de construction médiévaux n'est donc pas volontaire. Par conséquent, les pièces de la collégiale ne nécessitaient pas, semble-t-il, de qualité particulière du matériau pour la réalisation de travaux délicats. On peut donc légitimement supposer que ces alliages ferreux sont l'image de la production ordinaire du Vicdessos, c'est-à-dire un matériau hétérogène relativement aciéré.

<sup>214</sup> Cf. Chapitre I § IV.2 et Annexe B.

<sup>215</sup> A ce sujet, rappelons que pour la production de la mouline de Castel-Minier, nous sommes en présence d'une filière acier (voir Chapitre III § I.2.1).

## **II. L'APPROVISIONNEMENT DES CHANTIERS DU PALAIS DES PAPES D'AVIGNON**

Dans cette partie, la problématique de provenance concerne l'approvisionnement en fer du Palais des Papes d'Avignon. Ce monument se prête particulièrement à cette étude puisqu'il est localisé dans l'aire de diffusion commune des espaces sidérurgiques d'intérêt. En effet, nous avons souligné qu'il était possible de suivre le « fer de Foix » jusqu'en Provence. Du fer italien importé par le facteur Datini était également présent à Avignon<sup>216</sup>. Dans cette ville transitaient des fers de provenances diverses : fers italiens, alpins et bourguignons notamment. C'est pourquoi, à Avignon, un choix de marchés du fer se présentait aux artisans du travail du fer.

Nous allons différencier les groupes de provenance pour le Palais des Papes en affinant la vision pour les objets contenant des inclusions à forte teneur en manganèse par une comparaison à des hypothèses de provenances précises : les espaces sidérurgiques étudiés précédemment. Ici, le propos s'attache donc à documenter les sources d'approvisionnement de ces fers. Les renseignements collectés dans le Chapitre IV permettent d'apporter plusieurs éléments de réponse sur leur origine. Les résultats obtenus sur les fers de chantiers du Palais Vieux et du Palais Neuf (Galerie du Conclave, Tour de Trouillas, Grand Promenoir et tour des Latrines) sont recensés dans le Tableau VI.4.

---

<sup>216</sup> Cf. Chapitre I § IV.6.

**Tableau VI.4 –Récapitulatif des indices de provenance pour les fers de construction du Palais des Papes d'Avignon issus de la Galerie du Conclave, la tour de Trouillas, le Grand Promenoir et la tour des Latrines. Encadrés : mise en évidence d'une origine vraisemblablement commune**

Chantiers	Nom échantillon	Ariège	Lombardie	Montagne-Noire	Dauphiné	Autres	
		(Vicdessos)				Mn	<del>Mn</del>
Galerie du Conclave	AVT3				X ?	X ?	
	AVT4				X ?	X ?	
	AVT5				X ?	X ?	
Tour de Trouillas	TRSud				X ?	X ?	
Grand Promenoir	GP3					X	
	GP3.2					X	
	GP3.4					X	
Tour des Latrines	Ec2	X					
	Ec3	X					
	Eg3	X					
	Eg1	X ?				X ?	
	Eg7 (Eg7A , Eg7B)						X
	Se1					X	



Provenance 1



Provenance 2



Provenance 3



Provenance 4



Provenance 5?



Provenance 6



Provenance 7

Mn Autre région de production au minerai manganésifère

~~Mn~~ Autre région de production au minerai non manganésifère



Les barres employées dans la Galerie du Conclave et la Tour de Trouillas semblent être caractérisées par une même source d'approvisionnement (Provenance 1). Ce constat est intéressant car les dates de la construction de la tour de Trouillas (achevée en 1347) et de la Galerie du Conclave (construite en 1360) ne sont pas contemporaines. Nous avons donc confirmé le fait que les régions d'approvisionnement peuvent changer en fonction des différentes campagnes de construction d'un édifice<sup>217</sup>. Les fers du Grand Promenoir forment deux autres groupes différents du précédent découlant de l'utilisation de minerais distincts (provenances 2 et 3). Pour la tour des Latrines, du fer de « Foix » aurait servi à façonner certaines des agrafes renforçant le corbeau C (Ec2 et Ec3) et l'une des agrafes issues du corbeau G (Eg3). Pour ce dernier corbeau (G), une troisième agrafe (Eg1) pourrait également provenir du Comté de Foix, toutefois cette origine reste incertaine, tandis que l'agrafe Eg7 a, sans aucun doute, une origine distincte des précédentes puisque ces inclusions ne contiennent pas de manganèse. Enfin, la seule agrafe du corpus issue de la partie sud de la tour des Latrines (Se1) a été réalisée à partir d'un fer différent des autres matériaux ferreux du même chantier. Rappelons que cette partie de la tour des Latrines a été construite en une année (1338) et que, même en un temps aussi court, notre travail montre par conséquent que plusieurs origines de fer servaient à approvisionner le chantier.

En conclusion, c'est donc au minimum six provenances qui peuvent être différenciées pour quatre chantiers du palais neuf. De plus, sur un même chantier (tour des Latrines et Grand Promenoir), plusieurs origines de fer sont attestées. Ces résultats confirmeraient que la Chambre apostolique recevait du « maître des ferrures », le fournisseur exclusif du palais, des productions d'origines diverses et donc que ce dernier achetait du fer de différentes provenances à des marchands urbains ou directement au producteur. Il reste à expliquer la raison de ces choix de fournisseurs (économique ou politique ?).

Aucun de ces groupes n'aurait une origine lombarde ou de la Montagne Noire. Au contraire, ce travail rend compte de la présence de fers provenant d'autres zones de production au minerai manganésifère, vraisemblablement le haut Sabarthès et hypothétiquement le Dauphiné :

1- L'origine qui est privilégiée pour les fers d'œuvre de la tour de Trouillas et la Galerie du Conclave, parmi les provenances testées dans le cadre de ce travail, est celle du Dauphiné. Celle-ci reste néanmoins à être prouvée et il n'est pas exclu qu'un autre espace de production au minerai manganésifère non étudié ici ait réalisé le métal de ces matériaux. Il sera donc indispensable d'entreprendre des travaux analytiques sur d'autres échantillons de la zone sidérurgique du Dauphiné afin de caractériser le plus justement possible sa signature chimique. Nous serions alors en mesure de valider, ou non, cet espace de production en tant que source d'approvisionnement éventuel en fer du Palais des Papes à Avignon au XIV<sup>e</sup> siècle.

<sup>217</sup> A ce sujet, se reporter aux travaux de M L'Héritier sur l'emploi du fer dans la construction monumentale (L'Héritier *et al.*, 2007).

2- La question de l'origine des tirants des voûtes du Grand Promenoir (provenances 2 et 3) reste plus mystérieuse puisqu'il n'a pas été possible de mettre ces fers en lien avec une provenance particulière. L'enquête reste donc ouverte pour déterminer leur provenance. Les échantillons de cette partie du palais se différencient des autres fers pour leur qualité, faits essentiellement d'acier et de bonne propreté inclusionnaire pour les fers GP3 et GP3.2. Notons que l'échantillon GP3.4 est également fait d'acier mais de moins bonne propreté inclusionnaire (voir Annexe P). La qualité de ces matériaux n'est donc pas comparable à celle observée pour les fers de provenance 1<sup>218</sup>, ce qui est conforme au fait qu'ils ont une origine distincte. Les tirants du Grand Promenoir ont peut-être nécessité un matériau de qualité particulière car soumis à des contraintes spécifiques, notamment lors de la construction de la Grande Chapelle attenante. Ce faisant, leur origine distincte de celles des fers employés dans les autres parties du palais pourrait être la conséquence d'une volonté d'utilisation d'un matériau aux qualités mécaniques supérieures. A ce titre, Philippe Bernardi a mis en relation ce résultat avec la commande en avril-mai 1351, et la mise en œuvre ponctuelle, de barres pour les voûtes de la Grande Chapelle qui auraient coûté deux fois et demi le prix de barres de fer « standard » à la Chambre apostolique (Bernardi & Dillmann, 2005).

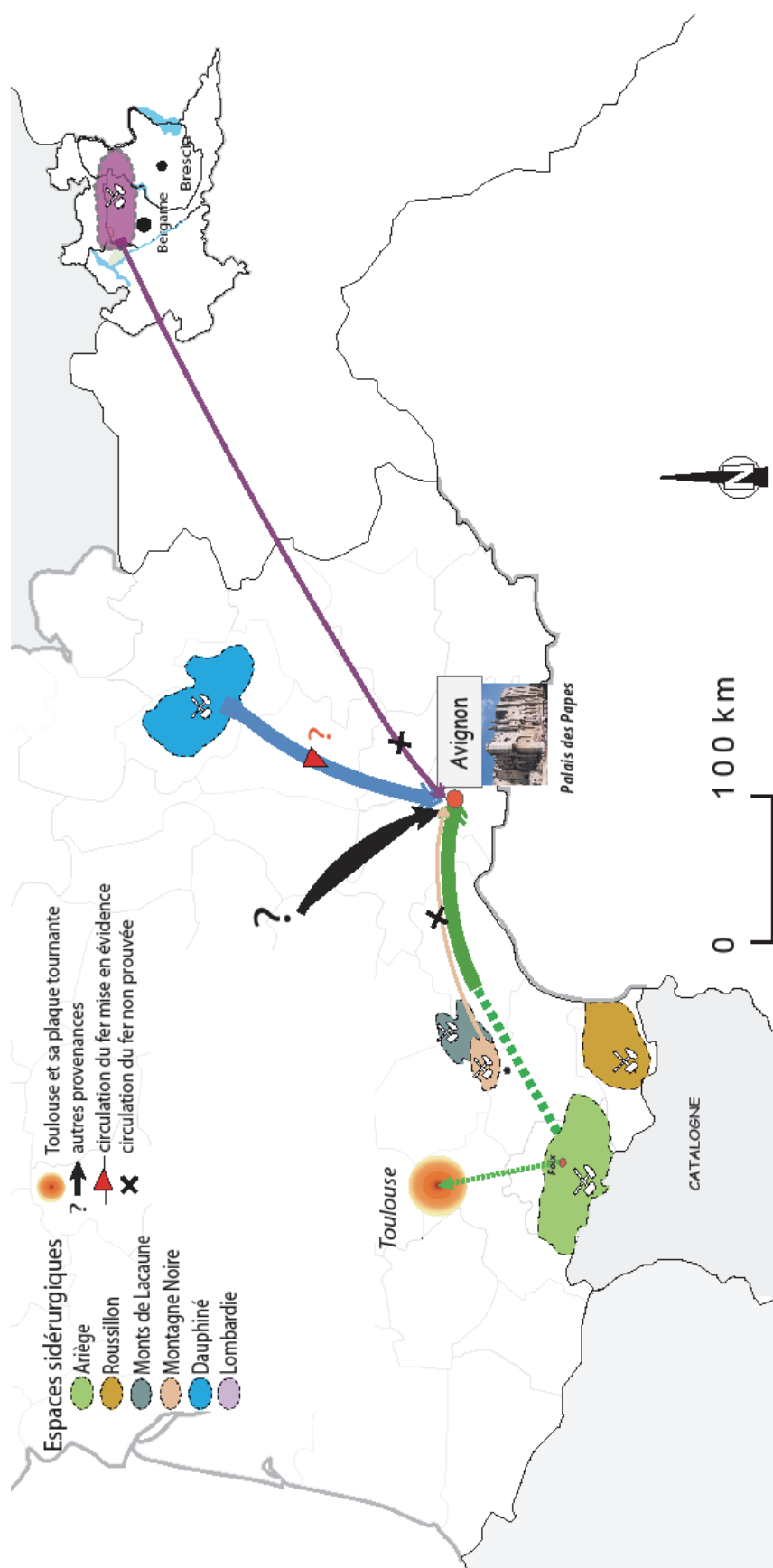
3- Enfin, les résultats de ce travail de recherche révèlent que les fournitures pour les éléments architecturaux de la tour des Latrines, construite en 1338, sont diverses et que l'une d'entre elles semble être le fer de Foix. Ce résultat revêt une importance certaine car on ne trouve aucune mention écrite de la présence du fer de Foix à Avignon. Cependant, nous avons la preuve, par les textes, que du fer de Foix était employé dans la Tour du Lion à Arles, situé à proximité d'Avignon<sup>219</sup> (Verna, 2001).

A Avignon, les marchés des fers provenant d'autres régions se font concurrence. Les maîtres d'œuvre avaient par conséquent un large choix pour se fournir en matériaux ferreux et ne manquaient pas de ressources pour se prodiguer le fer dans les constructions. Dans le but de saisir l'importance de l'approvisionnement en fer de Foix pour cette partie du palais, des agrafes renforçant d'autres corbeaux de la tour doivent être examinées.

Nous proposons de résumer l'ensemble des résultats relatifs à l'approvisionnement en fer des chantiers du Palais des Papes dans la Figure VI.8.

<sup>218</sup> Voir l'étude métallographique réalisée par Dillmann & Bernardi (2003) pour ces échantillons.

<sup>219</sup> Le fer de Foix est employé dans les travaux de réfection de la Tour du Lion en 1486.



**Figure VI.8** – Carte de l’approvisionnement en fer mis en évidence dans ce travail pour quatre chantiers du Palais des Papes d’Avignon (Galerie du Conclave, Tour de Trouillas, Grand Promenoir, Tour des Latrines)

### III. COMPATIBILITÉ DES ARMURES AVEC UNE ORIGINE LOMBARDE

Dans un troisième temps et parallèlement à l'étude du commerce des produits sidérurgiques ariégeois, nous nous sommes intéressés à vérifier l'hypothèse d'une provenance lombarde pour des pièces d'armures de la Wallace Collection. Rappelons que cette étude n'a pu être réalisée avec la méthodologie mise en place par approche multivariée mais qu'il a été possible de vérifier, en partie, la compatibilité des signatures inclusionnaires des armures avec celle de la Lombardie à l'aide d'une sélection de rapports élémentaires. Dans le Tableau VI.5, sont rassemblés les différents indices de compatibilité ou d'incompatibilité de ces pièces avec une origine lombarde.

*Tableau VI.5 – Tableau bilan des indices de compatibilité avec une origine lombarde pour les armures. Case grisée : étude qui n'a pu être effectuée dans ce travail*

Indice de compatibilité avec une origine lombarde	% <sub>mass</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	% <sub>mass</sub> MnO	Rapports d'éléments traces non pollués	Rapports d'éléments traces potentiellement pollués	Procédé	Compatible avec une origine lombarde
Armure						
WC A.235	C.	C.	C.	C.	D.	OUI
WC A.144	C.	C.	NON C. ?	C.	D.	NON ?
WC A.215	C.	NON C. ?			D.	NON ?
WC A.73	C.	C.		C.	D.	OUI
WC A.143	C.	C.	NON C.	NON C.	D.	NON
WC A.180	C.	C.		C.	D.	OUI
WC A.148	NON C.	C.			D. ? I.?	NON si D.
WC A.152	C.	C.			D.	OUI
WC A.153	NON C.	C.			D.	NON

C. : compatible, NON C. : non compatible, D.: direct, I.: indirect

Au regard de ces résultats, certaines provenances lombardes peuvent être remises en question. Il s'agit de celles des armures W.C A.144, W.C A.215, W.C A.143 et W.C A.148. De même, l'armure W.C A.153 ne peut être lombarde, ce qui irait dans le sens d'une origine espagnole attribuée par les historiens pour cet échantillon spécifiquement.

Cependant, du fait surtout que très peu d'inclusions (et d'éléments) ont été analysées pour chaque échantillon, il nous faut garder toute la prudence nécessaire quant aux interprétations sur les provenances de ces pièces d'armures. En effet :

- Comme nous l'avons soulevé dans le Chapitre V § III.3, la pièce W.C A.148 pourrait aussi bien être issue de la filière directe qu'indirecte. Si le procédé est effectivement celui de l'indirect, les conclusions apportées ne sont plus valables. Aussi, pour confirmer ce résultat, il serait indispensable de trancher sur son procédé de fabrication.
- Pour l'armure W.C A.215, uniquement analysée en éléments majeurs, les teneurs en oxydes de manganèse contenues dans les inclusions sont détectables ( $\sim 0,5\%_{\text{mass}}$  MnO\*) mais inférieures à celles des minerais et scories issues de Lombardie. Une étude en éléments traces serait cependant nécessaire pour écarter définitivement une origine lombarde.
- Pour le cabasset (ou morion « espagnol ») W.C A.144, l'analyse des éléments traces pourrait permettre de rejeter une provenance lombarde. Cependant, ce constat ne concerne que le résultat obtenu à partir d'une seule inclusion, ce qui est largement insuffisant pour conclure définitivement. Nous remettons en question l'origine lombarde de cette pièce, mais une étude effectuée sur un nombre plus important d'inclusions doit être effectuée.
- Pour le cabasset (ou morion « espagnol ») W.C A.143, c'est également l'analyse en éléments traces qui permet de questionner son origine lombarde.

Le fait que ces armures puissent ne pas être lombardes peut être expliqué relativement aisément. En effet, l'Italie du Nord était certes renommée pour sa production d'armures et leur exportation à l'échelle internationale, mais à partir du XV<sup>e</sup> siècle, d'autres régions<sup>220</sup> deviennent également des centres de fabrication d'armures. Par exemple, il apparaît que les armures de l'Allemagne du Sud commencent à faire une dangereuse concurrence à celles d'Italie (Gaier, 1995). De plus, bien que l'Angleterre et la France importaient majoritairement une grande partie des armures réputées d'Italie mais aussi d'Allemagne, ils possédaient également des centres de productions actifs. En Angleterre, par exemple, le principal centre anglais de production d'armures fut Londres avant d'être supplanté par les Ateliers Royaux de Greenwich établis par Henri VIII en 1515-1517 (Williams & de Reuck, 1995 ; Williams, 2003). A ce titre, on a des preuves que ces centres londoniens fabriquaient des imitations (Williams, 2003). Les armures étudiées ici auraient pu être vendues sous le couvert d'une fausse provenance italienne, car cette dernière était gage de qualité. Les cabassets auraient pu être des contrefaçons mises sur le marché par ces centres concurrents.

<sup>220</sup> En Allemagne, en Flandres, à Liège. Cf. Gaier (1995), p. 242-250.

## IV. BILAN ET PERSPECTIVES

Les observations apportées tout au long de ce travail de thèse vont nous permettre de dresser un bilan, sous les angles successifs de la méthodologie basée sur l'analyse multivariée, la méthodologie analytique, et la représentativité du corpus d'étude.

### IV.1. APPORTS AUX ETUDES DE PROVENANCE

#### IV.1.1. *Méthodologie basée sur l'analyse multivariée*

##### IV.1.1.1 Caractéristiques de l'approche

L'un des objectifs de ce travail de thèse était d'établir une méthodologie capable de traiter un grand nombre de données et de contribuer ainsi au développement méthodologique des études de provenance. Nous avons choisi de mettre en oeuvre une approche par analyse multivariée, établie en deux étapes : transformation logarithmique des rapports élémentaires, que nous avons en conséquence appelés «  $X_{ij}$  », et application de l'analyse discriminante sur ces «  $X_{ij}$  ». Cette approche constitue en soi un des résultats importants de ce travail.

Cette approche impose :

- Qu'un nombre significatif d'éléments (majeurs, mineurs et traces) soit considéré. Ceci demande de pouvoir mettre en oeuvre une approche analytique adaptée, permettant la quantification d'un nombre important d'éléments traces.
- Que seuls les éléments lithophiles non pollués (majeurs, mineurs et traces) soient utilisés. La notion de pollution est relative. En fonction des teneurs initiales contenues dans le minerai, les éléments pollués considérés peuvent varier d'un espace sidérurgique à l'autre. Il semble cependant rester une base commune à toutes les régions.
- Ainsi, lors de la comparaison de plusieurs espaces sidérurgiques, qu'une base commune d'éléments soit sélectionnée, ce qui amène à ne pas tenir compte des spécificités pour chacune des régions.
- Que les teneurs absolues ou, *a minima*, les valeurs des rapports élémentaires soient comparables d'une technique analytique à l'autre. Il convient donc de ne pas sélectionner les éléments dont le dosage est entaché d'une erreur plus importante avec une technique analytique donnée (exemple du scandium en LA-ICP-MS).
- De considérer les problèmes liés aux limites de détection.

A partir de tout ce qui précède, nous avons pu sélectionner, *in fine*, douze éléments sur plus d'une quarantaine initialement capables de répondre à ces critères.

De plus, cette méthode demande à effectuer deux études préalables :

- traitement des données élémentaires<sup>221</sup> afin de rechercher l'expression des  $X_{ij}$  la plus efficace possible pour caractériser la signature des zones sidérurgiques (Chapitre IV § II),
- définition des conditions de compatibilité de provenance avec les espaces sidérurgiques (Chapitre IV § IV).

Nous avons établi une méthodologie pratique qui présente l'avantage de pouvoir décrire un grand nombre de données. Une fois les conditions de compatibilité de provenance avec les espaces sidérurgiques caractérisées, cette approche par analyse multivariée s'avère être opérationnelle, efficace et rapide pour traiter les données et observer des comportements. Conformément aux objectifs exposés, nous avons pu confirmer ou infirmer certaines hypothèses de provenance. Nous avons démontré, à travers les résultats et la discussion relative, que cette approche permet de répondre aux exigences des études de provenance.

Pour les futures études sur la provenance d'objets ferreux, il serait intéressant de poursuivre cette approche multivariée en essayant :

- d'optimiser la discrimination entre les signatures des différents espaces sidérurgiques. Ce résultat peut être obtenu à l'aide d'une procédure de sélection de variables élémentaires. Celle-ci permettrait de sélectionner un minimum de variables tout en obtenant la meilleure discrimination possible. D'un point de vue analytique, cette approche peut s'avérer pratique.
- de caractériser les erreurs associées aux  $X_{ij}$  qui présentent plusieurs éléments en limite de détection. L'étendue du domaine des signatures chimiques des espaces sidérurgiques serait par conséquent mieux caractérisée.

#### IV.1.1.2 Compatibilité de provenance

Un abaque, distance quartile en fonction de la distance médiane, a été établi pour permettre de tester une hypothèse de provenance. Celui-ci illustre différents domaines de compatibilité de signature avec un espace sidérurgique : compatible, probable, indéterminé et non compatible. Les conditions d'appartenance ou d'exclusion à ces domaines sont déterminées à partir de valeurs seuils des distances du quartile et de la médiane. Ces dernières sont calculées à l'aide d'objets dont la provenance est connue par l'archéologie. En effet, nous avons vu que pour les objets issus de l'espace sidérurgique concerné, la séparation des observations de l'objet par rapport à celles de l'espace sidérurgique sur l'axe discriminant LD1 est systématiquement moins importante que pour les objets originaires d'autres espaces sidérurgiques.

---

<sup>221</sup> Recherche notamment des éléments qui n'ont pas de teneurs en limite de détection, pour le dénominateur commun dans l'expression des  $X_{ij}$ .

Ainsi, l'étendue du domaine compatible avec l'espace sidérurgique est caractérisée par les valeurs obtenues à l'aide d'objets originaires de l'espace considéré, celle du domaine incompatible à l'aide d'objets d'une origine différente.

Il faut donc souligner que l'abaque repose sur des valeurs seuils basées sur l'ensemble des mesures utilisées dans ce travail. Ces valeurs, qui ne sont pas définitives, seront sans doute amenées à être affinées au fur et à mesure que des teneurs élémentaires pourront être incorporées dans notre connaissance statistique des bassins miniers. En effet, entre ces deux domaines existe un domaine défini comme « indéterminé » pour lequel il ne nous est pas possible de répondre sur la compatibilité avec l'espace sidérurgique. Par conséquent, pour qu'il soit le plus efficace possible, ce graphique doit être complété de sorte à réduire l'étendue du domaine indéterminé. Dans de futures études, il sera donc essentiel d'alimenter l'abaque de valeurs de distances médiane et quartile obtenues par des tests de provenance réalisés sur des objets dont la provenance est connue par l'archéologie.

#### *IV.1.2. Méthodologie analytique*

La démarche analytique utilisée repose sur une complémentarité des méthodes permettant d'obtenir le maximum d'informations sur la composition élémentaire des échantillons macroscopiques (minerais, scories) et des inclusions microscopiques piégées dans le métal des objets. Elle nous a semblé cohérente pour mener à bien cette étude.

La détermination de la teneur des éléments traces dans les inclusions est l'analyse la plus délicate à effectuer. L'ICP-MS par ablation laser est un moyen accessible, tout à fait adapté à l'analyse d'une majorité des inclusions. Cependant, cette méthode n'est pas suffisamment efficace pour l'analyse des plus petites d'entre elles. C'est la raison pour laquelle nous avons fait appel à la microfluorescence X en géométrie confocale sous rayonnement synchrotron et mis en place une méthodologie de travail adaptée à l'étude de pièces d'armures. Cette approche a permis de quantifier les teneurs de quelques éléments traces pour certains échantillons d'armures. Le nombre d'éléments traces lithophiles et non pollués détectés n'est toutefois pas suffisant pour permettre de confirmer une origine et, encore moins, d'appliquer notre méthodologie basée sur l'analyse multivariée. Ce constat est dû aux effets de matrice qui sont difficiles à gérer dans le cas de la fluorescence X. Toutefois, nos résultats ont dégagé le fait que, dans les cas les plus favorables, cette approche pourrait permettre d'infirmer une hypothèse de provenance.

Pour dresser un bilan de la méthodologie analytique appliquée au domaine des études de provenance des matériaux ferreux, le dosage d'un nombre significatif d'éléments traces pour les plus petites inclusions (< 30 µm environ) est encore un objectif à atteindre. Il conviendrait donc de tester d'autres moyens analytiques, permettant le dosage d'un nombre plus significatif



d'éléments traces dans une matrice riche en fer, avec un faisceau de taille inférieure à la trentaine de micromètres :

- La spectrométrie d'émission optique sur plasma induit par laser (LIBS pour *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*), permettant d'atteindre un faisceau de l'ordre de 5 micromètres, peut être employée en ce but. Des effets de matrice sont également perceptibles avec cette méthode. Toutefois, celle-ci pourrait se révéler prometteuse pour l'analyse inclusionnaire.
- L'analyse par microfluorescence X à dispersion de longueur d'onde sous rayonnement synchrotron est également une démarche qui mériterait d'être testée.

#### IV.2. REPRESENTATIVITE DU CORPUS D'ETUDE

##### ○ *Etude du marché ariégeois*

Pour que notre démarche soit significative, nous avons travaillé sur un corpus de fers représentatif de deux zones de l'Ariège, la région du Couserans et celle du Vicdessos, mais aussi sur des matériaux ferreux retrouvés à une distance plus lointaine avec l'exemple de la collégiale Saint-Etienne à Capestang. Les résultats qui ont été obtenus permettent d'avoir un aperçu de la circulation des produits sidérurgiques dans cette région. Pour une compréhension plus fine de ces échanges, l'analyse d'un nombre plus conséquent d'objets mériterait d'être poursuivie et de s'intégrer dans une étude plus globale.

Les résultats obtenus sur les clous des châteaux élevés dans le Couserans, qui ont mis en évidence une diversité des provenances, devront être confirmés par une étude concentrée sur un vaste corpus d'un seul type d'objets. Il conviendrait donc de continuer cette étude sur les clous par exemple, qui sont des témoignages des échanges sur les marchés.

Afin de continuer l'étude de la diffusion des produits ariégeois et élargir la zone de recherche, des travaux analytiques pourraient être menés sur des fers de construction d'édifices proches de l'espace ariégeois (églises de Toulouse, le Palais des rois de Majorque à Perpignan, le château de Fenouillet).

La compréhension du commerce des produits sidérurgiques au sein de l'espace ariégeois, surtout dans la vallée du Couserans, pourra être affinée en augmentant la statistique pour les châteaux déjà examinés et en s'intéressant aux autres zones de production identifiées par les sources historiques comme alimentant éventuellement la vallée. Des minerais et des scories issus de sites sidérurgiques du Comminges et du Pallars devront notamment être analysés. Pour la vallée de Vicdessos, dans le but de déterminer la provenance des objets d'origine non

ariégeoise, il faudrait caractériser les signatures chimiques des espaces limitrophes à l'Ariège, à l'est : la Montagne Noire<sup>222</sup>, le Roussillon, et les Monts de Lacaune.

○ *Approvisionnement du Palais des Papes*

Une partie des échanges permettant de fournir la quantité de métal présente dans la construction du Palais des Papes d'Avignon est un point qui a pu être éclairci.

Pour évaluer la possibilité d'une provenance du Dauphiné pour certains fers de construction du palais (Galerie du Conclave, tour de Trouillas), il sera nécessaire d'analyser un plus vaste corpus d'échantillons issus de la région alpine afin de caractériser la dispersion de la signature chimique de l'espace dauphinois.

Enfin, nous avons montré la présence de fer de Foix dans la structure de la tour des Latrines. Il faudra donc s'intéresser à d'autres pièces métalliques issues de cette même partie du palais afin de mettre en évidence l'importance du recours à ce matériau pour cette partie du chantier.

---

<sup>222</sup> Rappelons que seule la signature du site Les Martys représentait la signature de la Montagne Noire dans ce travail.



## Conclusion



## Conclusion

CETTE THESE AVAIT DEUX OBJECTIFS PRINCIPAUX. Ce travail de recherche avait d'abord pour but de réaliser une étude de provenance centrée sur le Moyen Âge et portée sur une aire géographique comprenant le sud de la France et la Lombardie. Nous nous sommes intéressés à la circulation et la diffusion d'objets issus de filières spécifiques liées à l'usage de minerai manganésifère. Nous avons dégagé trois problématiques historiques et archéologiques pour lesquelles une approche d'étude spécifique a été adaptée:

- Etudier la circulation des produits sidérurgiques ariégeois au sein de la zone de production, mais aussi à proximité, afin de contribuer à la compréhension de l'organisation du marché du fer en Ariège ;
- Etudier l'approvisionnement en fer dans la construction du Palais des Papes situé aux confins de plusieurs espaces sidérurgiques dont la Lombardie et l'Ariège ;
- Vérifier l'origine lombarde qui a été attribuée à des pièces d'armures dites lombardes par les études stylistiques.

Pour traiter ces problématiques à caractère historique, il a été nécessaire de mettre au point une nouvelle méthodologie combinant l'analyse des éléments traces à une approche d'analyse multivariée capable de traiter le nombre conséquent de données analytiques.



Afin de répondre à ces objectifs, nous avons dû, en premier lieu, mettre en place un corpus représentatif de la signature chimique des espaces sidérurgiques ariégeois et lombard. Il se

composait à la fois d'échantillons de minerais archéologiques et géologiques, de scories et de demi-produits issus de différents sites archéologiques de ces zones de production. Des échantillons obtenus à partir d'une reconstitution expérimentale ont complété le corpus ariégeois.

Notre travail a ensuite consisté à mettre en place une approche analytique multi-technique (analyses des éléments majeurs et des éléments présents à l'état de traces) et multi-échelle (analyses macroscopique et microscopique) ce qui nous a permis de déterminer la composition de l'ensemble des échantillons. C'est pourquoi, en plus de la méthode d'analyse usuellement employée qu'est l'EDS couplée au MEB pour la quantification des éléments majeurs, nous avons été amenés à utiliser des méthodes expérimentales plus spécifiques adaptées à l'analyse des éléments traces : l'ICP-MS et l'INAA pour les minerais et les scories, ainsi que des techniques de caractérisation microscopique pour les inclusions dans les objets : l'ICP-MS par ablation laser et la micro-fluorescence X en géométrie confocale sous rayonnement synchrotron. L'utilisation de l'ICP-MS, pour l'analyse globale des éléments traces dans les scories et les minerais, a nécessité de développer un protocole de minéralisation adapté à la composition des scories manganésifères. Enfin, pour les inclusions, l'analyse élémentaire non destructive des très petites inclusions ( $<30\mu\text{m}$ ) n'avait pas encore fait l'objet d'études approfondies. Aussi, nous avons mis en avant l'intérêt de l'utilisation de la micro-fluorescence X confocale sous rayonnement synchrotron. Cette méthode, rendue nécessaire pour l'analyse des inclusions dans les armures, a demandé non seulement de développer une méthodologie de travail adaptée mais aussi de mettre au point une stratégie de quantification pour les éléments traces détectés. Celle-ci a permis d'obtenir des résultats satisfaisants qui ont été validés par ICP-MS par ablation laser. Nous avons montré les potentialités et les limites de cette technique analytique dans le cadre de nos études et exposé les possibilités d'autres méthodes à tester.



L'un des deux objectifs cités a consisté à établir une méthodologie basée sur l'approche multivariée afin de caractériser la signature chimique des espaces sidérurgiques ariégeois et lombard, et de la pister dans les inclusions des objets archéologiques. Elle doit tenir compte uniquement des éléments qui passent totalement dans la scorie et qui ne sont pas pollués au cours des différentes étapes de la chaîne opératoire directe. La méthodologie que nous avons ainsi mise en place consiste à :

- 1. sélectionner, dans une première approche, les éléments discriminants. Pour ce travail, douze éléments ont été pris en compte dans l'analyse multivariée.
- 2. transformer les données élémentaires en logarithmes de rapports que nous avons appelés «  $X_{ij}$  ».

- 3. appliquer l'analyse discriminante à ces logarithmes de rapports associés aux variables définissant les espaces sidérurgiques et les objets d'origine inconnue. Cette méthode de statistique multivariée, supervisée, permet de comparer les signatures chimiques des zones de production avec celles des objets. Ce travail est effectué de deux manières différentes : lorsque la signature d'un objet est comparée à celle d'un unique espace sidérurgique ou lorsque plusieurs hypothèses de provenances sont évaluées.

Dans le cas où deux classes seulement sont considérées dans l'analyse discriminante (classe objet et classe espace sidérurgique), la détermination de l'origine de l'objet est basée sur un abaque de compatibilité de provenance établi à partir des valeurs absolues des projections des variables sur l'axe discriminant (LD1). Ce graphique, qui exprime la distance quartile en fonction de la distance médiane des projections des objets à l'observation la plus proche qui définit l'espace sidérurgique, met en exergue différents domaines de compatibilité de signature avec la zone de production (compatible, probable, indéterminé et non compatible) et permet subséquemment de tester une hypothèse de provenance. Les valeurs frontières de ces domaines ont été établies pour l'Ariège et la Lombardie, les deux principales zones de production considérées dans notre étude. Les différents domaines de compatibilité sont délimités à partir de valeurs seuils des distances médiane et quartile déterminées expérimentalement. Ces dernières pourront être affinées à la suite de l'analyse d'autres objets issus de l'espace considéré et ceux d'une origine différente.

Dans le cas où plus de deux classes sont prises en compte (plusieurs provenances sont par conséquent envisagées), une analyse visuelle permet, dans un premier temps, de privilégier une provenance spécifique sur les plans de projection formés par les axes discriminants de l'analyse. Cette dernière est ensuite comparée de manière individuelle avec les variables de l'objet d'origine inconnue.

Ce travail nous a ainsi permis d'élaborer un outil efficace qui a été appliqué à nos données. Celui-ci a permis de développer une méthodologie de travail générale pour comparer les signatures chimiques des espaces sidérurgiques étudiés avec celles des objets d'origine inconnue potentiellement issus de ces espaces :

- *Le premier filtre des teneurs absolues*

Dans une première étape, l'observation des teneurs absolues en manganèse sert de premier filtre pour l'exclusion d'objets archéologiques produits à partir d'un minerai ne présentant pas ces signatures fortes.



- *L'utilisation de l'analyse multivariée : application de l'analyse discriminante linéaire*

L'approche multivariée est appliquée de deux manières spécifiques selon que l'on cherche à comparer la signature chimique de l'objet avec celle d'un seul espace sidérurgique ou plusieurs espaces (voir paragraphe précédent).

- *Cas particulier : l'application de filtres spécifiques pour les très petites inclusions (de l'ordre de 10 à 30 $\mu$ m)*

Si la microfluorescence X en géométrie confocale sous rayonnement synchrotron est utilisée pour l'analyse inclusionnaire, le nombre d'éléments autorisés pour caractériser une signature chimique est faible et l'analyse multivariée ne peut être appliquée. Par conséquent, les teneurs absolues en éléments traces dans les inclusions des objets sont dans un premier temps confrontées à celles contenues dans les échantillons de l'espace sidérurgique, puis les rapports des éléments traces lithophiles non pollués sont comparés.



Comme nous l'avons vu, l'autre objectif de ce travail, à caractère historique, était triple. Il s'agissait d'appliquer notre méthodologie à la problématique de provenance, articulée autour des trois cas d'études à caractère historique.

- Nous avons reconstitué certaines caractéristiques de la circulation des produits sidérurgiques ariégeois à partir de l'étude de l'origine d'objets mis au jour sur différents sites archéologiques du Vicdessos et du Couserans, et en se fondant sur l'abaque de compatibilité avec une provenance ariégeoise. Dans un premier temps, les résultats ont confirmé la grande hégémonie de la mine de Rancié à l'époque médiévale pour les fournitures du minerai des moulins du Vicdessos et de certaines installations du Couserans. Dans un second temps, il a pu être montré qu'une part importante des objets analysés et trouvés en Ariège n'a vraisemblablement pas été réalisée à partir d'un fer local et que les sources d'approvisionnement sont diverses. Nous avons pu illustrer le fait que l'Ariège, en plus d'être une région de production, est tout autant un espace de marché où circulent des produits de différentes provenances. L'examen critique des résultats, en association avec les données historiques, permet de dégager trois aspects de ce marché :

- Dans le Vicdessos, la complexité du marché du point de vue économique à travers l'analyse des objets mis au jour sur un site situé à proximité du mont Rancié (Montréal-de-Sos). Elle est liée à la localisation de ce site non loin de routes commerciales.
- Dans le Couserans, l'éloignement des châteaux par rapport aux sites de production ravitaillés en minerai du Rancié ou, d'un point de vue politique, l'image d'une zone non encore approvisionnée en ce minerai, aux XIII<sup>e</sup>-XIV<sup>e</sup> siècles, avant que son exportation soit autorisée vers le Couserans au milieu du XIV<sup>e</sup> siècle.
- De manière opposée, le reflet du contrôle politique de l'approvisionnement en minerai du mont Rancié dans les vallées du Couserans voisines du Vicdessos (vallées d'Ercé et de Massat) aux XIV<sup>e</sup>-XV<sup>e</sup> siècles, et non celui d'un marché libre.

Enfin, un résultat important de notre travail met en évidence que du fer ariégeois est présent dans la collégiale St-Etienne de Capestang ce qui attesterait de la diffusion du fer de Foix jusqu'à Capestang, comme cela a été montré par l'analyse des sources historiques pour d'autres produits.

- Dans le sud de la France, le choix du Palais des Papes d'Avignon pour étudier les sources d'approvisionnement en fer d'un chantier médiéval s'imposait. Il était d'autant plus justifié dans cette étude qu'il est situé à la confluence des deux zones de commercialisation des produits ariégeois et lombards. Nous avons montré qu'au moins cinq groupes de provenance peuvent être différenciés pour quatre chantiers du palais neuf. Ces résultats confirmeraient que la Chambre apostolique, qui était le fournisseur exclusif du palais, achetait auprès du « maître des ferrures » des productions d'origines diverses. Les fournitures pour les éléments architecturaux de la tour des Latrines, construite en une seule année, sont également diverses. L'une d'entre elles est compatible avec une production en Ariège. L'origine qui est privilégiée pour les fers d'œuvre de la tour de Trouillas et de la Galerie du Conclave est celle du Dauphiné. Cette dernière hypothèse reste néanmoins à confirmer par la réalisation d'un corpus plus représentatif de l'espace sidérurgique. En revanche, de façon intéressante, il n'a pas été possible de mettre les fers du Grand Promenoir en lien avec une provenance particulière.

- L'étude des armures dites lombardes n'a pu être réalisée avec une approche multivariée. A partir de la comparaison des teneurs absolues et des rapports des éléments traces non pollués quantifiés dans les inclusions, nous avons montré que certaines provenances lombardes attribuées à des armures de la Wallace Collection peuvent être remises en question pour trois, voire quatre, d'entre elles.



En conclusion, ce travail a eu une double dimension.

Du point de vue méthodologique, nous avons établi une approche basée sur l'analyse multivariée adaptée à la description d'un grand nombre de données et qui répond aux exigences des études de provenance. Nous avons montré, qu'en se plaçant autour d'une problématique dont le cadre historique et archéologique est bien documenté, les résultats obtenus sont convaincants. A ce titre, les résultats archéométriques acquis pour l'étude du marché du fer en Ariège ont révélé une cohérence avec les données historiques disponibles. Par cet intermédiaire en particulier, nous avons pu montrer la validité de l'approche.

Pour les techniques expérimentales, nous avons contribué au développement de la micro-fluorescence X en géométrie confocale mettant en jeu le rayonnement synchrotron pour nous permettre d'analyser de manière non destructive les inclusions de petite taille (de l'ordre de 10

à 30µm). Cette méthode demande toutefois à être confortée par la quantification d'un nombre plus conséquent d'éléments.

Du point de vue des thématiques historiques, nous avons contribué à la compréhension du marché du fer ariégeois et révélé des sources d'approvisionnement dans la construction du Palais des Papes en Avignon qui demeuraient à ce jour inconnues. Enfin, l'étude sur les échantillons d'armures offre l'occasion de remettre en cause l'origine lombarde de certaines pièces.

L'ensemble de ces résultats montre toute l'importance des moyens offerts par l'archéométrie pour envisager fournir des réponses aux études à caractère historique des métaux anciens.



Ce travail offre plusieurs perspectives pour les recherches à venir.

L'abaque de compatibilité avec une provenance ariégeoise et lombarde proposé ici doit être affiné, en particulier pour la Lombardie, afin de réduire l'étendue du domaine « indéterminé ». Pour cela, de nouvelles données analytiques doivent être collectées sur des objets issus de l'espace étudié mais aussi d'une origine différente. De plus, afin d'améliorer la discrimination entre les signatures des différents espaces sidérurgiques, une étude spécifique sur une sélection de variables élémentaires notamment est à envisager.

L'examen de nouveaux objets sur la zone ariégeoise permettrait également d'approfondir la problématique relative à la circulation des produits sidérurgiques en Ariège en envisageant un échantillonnage à deux niveaux sur les sites archéologiques : en sélectionnant d'une part un type d'objet livré en série à la fouille dans l'objectif de saisir la diversité des fournitures, et d'autre part, différentes variantes des produits ferreux afin d'identifier d'éventuelles spécificités d'approvisionnement. De façon concomitante à ce travail, il faudra s'intéresser à d'autres zones de production identifiées par la documentation écrite et l'archéologie comme fournitures potentielles du fer en Ariège (la Catalogne, le Minervois, le Comminges, le Roussillon) pour identifier l'ampleur des contacts entre l'Ariège et ces zones de production. Sous un autre angle, afin d'appréhender la diffusion du fer ariégeois et étudier le commerce de proximité, plus lointain, voire à longue distance, l'examen de fers issus de bâtiments édifiés en dehors de la zone de production ariégeoise et dans des régions distinctes, est capital.

Si entre les XVII<sup>e</sup> et XIX<sup>e</sup> siècles, les ressources propres en minerai présentes en Andorre permirent le développement d'une activité sidérurgique dans cette zone pyrénéenne, les vallées andorranes n'étaient en revanche pas tournées vers une production de fer significative à la période médiévale contrairement à ses vallées voisines ariégeoises. Néanmoins, au Moyen

Âge, l'existence d'ateliers sidérurgiques est attestée dans cet espace. Les historiens l'attribuent non pas à une production locale de fer mais plutôt au travail du fer qui ne peut s'expliquer que par le commerce du fer en Andorre. Les fonds documentaires et les preuves archéologiques conduisent alors à penser qu'à cette période, la zone andorrane achetait son fer qui provenait du nord de la Principauté, grâce aux cols qui constituaient alors des routes commerciales. Ainsi, la production du Sabarthès serait exportée vers l'Andorre. Il pourrait par conséquent être intéressant de vérifier que le fer andorran à l'époque où aucune production n'est attestée dans les vallées andorranes soit en partie originaire d'Ariège. En ce sens, une étude sur l'origine des fers mis en œuvre dans les constructions médiévales en Andorre, qui constitue par ailleurs l'une des perspectives à ce travail les plus réalistes du point de vue des moyens à mettre en œuvre, peut être envisagée dans le but de suivre la commercialisation des produits sidérurgiques ariégeois dans cette zone pyrénéenne.

Les études menées ici n'ont pas permis de caractériser une grande partie des échantillons prélevés à ce jour sur le Palais des Papes d'Avignon. Il serait intéressant, d'une part pour confirmer certaines hypothèses de fournitures et d'autre part afin de quantifier la diversité des sources d'approvisionnement, d'élargir les prélèvements à un plus grand nombre de fers d'œuvre du palais. Il sera également indispensable d'analyser un plus vaste corpus d'échantillons issus du Dauphiné dans l'objectif de confirmer cette hypothèse de provenance.

L'analyse de composition non destructive des inclusions de petites tailles présentes dans des échantillons manufacturés et précieux revêt une importance primordiale pour l'étude de leur provenance. Des études complémentaires devront être réalisées en microfluorescence X confocale, en particulier à basse énergie, afin de détecter un nombre plus significatif d'éléments traces lithophiles et non pollués. Ainsi, la quantification de l'élément baryum pourrait s'avérer être particulièrement intéressante afin de caractériser la signature des échantillons d'origine lombarde. De plus, d'autres méthodes analytiques, telles que le LIBS, pourraient éventuellement permettre d'atteindre ce but.

Enfin, nous souhaitons mettre l'accent sur la volonté de mettre à disposition les résultats issus de la caractérisation des signatures chimiques des espaces ariégeois et lombard. A ce titre, pour permettre à la communauté archéologique et archéométrique, intéressée par les problématiques de provenance des objets ferreux, de bénéficier de ces résultats et de tester des hypothèses de provenance, il pourrait être envisageable de rendre accessible l'utilisation des abaques de compatibilité de provenance proposés ici ainsi que d'importantes bases de données qui ont pu être réalisées. Ce type d'abaque qui constitue une base concrète pour permettre la poursuite de ces recherches pourrait ainsi bénéficier d'une utilisation plus systématique de la part de la communauté.



# Bibliographie



## Références bibliographiques

- AITCHISON, J., BARCELO-VIDAL, C. & PAWLOWSKY-GLAHN, V. (2002), *Some comments on compositional data analysis in archaeometry, in particular the fallacies in Tangri and Wright's dismissal of logratio analysis*. *Archaeometry*. **44**(2), p. 295-304.
- ARNOUX, M. (2001), *Innovation technique, intervention publique et organisation du marché : aux origines du district sidérurgique de la Valteline (XIII<sup>e</sup>-XIV<sup>e</sup> siècles)*, In Ph. BRAUNSTEIN (dir.), *La sidérurgie alpine en Italie (XII<sup>e</sup>-XVII<sup>e</sup> siècles)*, Rome, Ecole Française de Rome, 2001, p. 215-251.
- BARRALIS, J. & MAEDER, G. (1993), *Précis de métallurgie*. 6<sup>ème</sup> édition. Paris: AFNOR/Nathan. 185 p.
- BAUVAIS, S. (2007), *Evolution de l'organisation des activités de forge dans le nord du Bassin parisien au second âge du fer. Etudes pluridisciplinaires de la chaîne opératoire en métallurgie du fer*. Thèse de doctorat, Université de technologie de Belfort-Montbéliard, Université de Franche-Comté, sous la direction de P. Fluzin, 3 vol., 1369 p.
- BAXTER, M.J. (1994), *Exploratory Multivariate Analysis in Archaeology*. Edinburgh University Press., Edinburgh, 307 p.



- BAXTER, M.J. (2001), *Statistical Modelling of Artefact Compositional Data*. Archaeometry. **43**, p. 131-147.
- BAXTER, M.J. (2003), *Statistics in Archaeology*. ed. B. Everitt., Hodder Arnold., 292 p.
- BAXTER, M.J. (2008), *Mathematics, statistics and archaeometry: the past 50 years or so*. Archaeometry. **50**(6), p. 968-982.
- BAXTER, M.J., BEARDAH, C.C., COOL, H.E.M. & JACKSON, C.M. (2005), *Compositional data analysis of some alkaline glasses*. Mathematical Geology. **37**(2), p. 183-196.
- BAXTER, M.J. & FREESTONE, I.C. (2006), *Log-ratio compositional data analysis in archaeometry*. Archaeometry **48**(3), p. 511-531.
- BEAUCHEMIN, D., GREGOIRE, D.C. & GUNTHER, D. (2000), *Discrete sample introduction techniques for inductively coupled plasma mass spectrometry*. ed. Elsevier Science & Technology, 594 p.
- BECKHOFF, B., KANNGIEßER, B., LANGHOFF, N., WEDELL, R. & WOLFF, H. (2006), *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*, ed. Springer, 897 p.
- BELHOSTE, J.-F. (2000), *Martinetus et fusina dans la sidérurgie alpine aux XIII<sup>e</sup> et XIV<sup>e</sup> siècles*, In Il Ferro Nelle Alpi, Actes du colloque Iron in the Alps, Desposits, mines and metallurgy from antiquity to the XVI century. Bienno 2000. ed. Bienno: Tizzoni, C.C. and Tizzoni, M , (dir.), p.146-151.
- BELHOSTE, J.-F. (2001), *Mutations techniques et filières marchandes dans la sidérurgie alpine entre XIII<sup>e</sup> et XV<sup>e</sup> siècle*, In Ph. BRAUNSTEIN (dir.), La sidérurgie alpine en Italie (XIIe-XVIIe siècles), Rome, Ecole Française de Rome, 2001, p. 515-592.
- BELHOSTE, J.-F., LECHARBONNIER, Y. & ARNOUX, M. (1991), *La métallurgie normande XIIe-XVIIe siècles. La révolution du haut fourneau*. Cahiers de l'Inventaire. Vol. 14., Paris, 322 p.
- BELHOSTE, J.-F., CLAERR-ROUSSEL, C., LAUSS, F., PHILLIPE, M. & VION-DELPHIN, F. (1994), *La métallurgie comtoise XV<sup>e</sup>-XIX<sup>e</sup> siècle*, Besançon, l'Inventaire, 1994, p. 20-21 et p. 49-50.

- BENOIT, P. (1994), *L'industrie cistercienne (XIII<sup>e</sup> -première moitié du XIV<sup>e</sup> siècle)*, dans HETZLEN, Ch., VOS, R. de, Monachisme et technologie dans la société médiévale du Xe au XIII<sup>e</sup> siècle, Actes du colloque scientifique international, Cluny, 4-6 septembre 1991, Cluny, E.N.S.A.M., p. 51-108.
- BENOIT, P. & BERTHIER, K. (1998), *L'innovation dans l'exploitation de l'énergie hydraulique d'après le cas des monastères cisterciens de Bourgogne, Champagne et Franche-Comté*, dans P. BECK (dir.), *L'innovation technique au Moyen Age*, Actes du VI<sup>e</sup> Congrès international d'Archéologie médiévale, Paris, p. 58-66.
- BERNARDI, Ph. & DILLMANN, Ph. (2005), *Stone skeleton or iron skeleton: The provision and use of metal in the construction of the Papal Palace at Avignon in the 14th century*, In R. BORK (dir.), *De Re Metallica. The uses of metal in the Middle Ages*, Ashgate, p. 297-315.
- BERRANGER, M. (2009), *Le fer, entre matière première et moyen d'échange, en France du VII<sup>e</sup> au I<sup>er</sup> av. J.-C.. Approches interdisciplinaires*. Thèse de doctorat de l'Université Paris 1, Panthéon-Sorbonne. Vol. 1, 320 p.
- BONHÔTE J., CANTELAUBE, J. & VERNA, C. (1999), *De la mouline à la forge à la catalane : six siècles de sidérurgie directe dans les Pyrénées ariégeoises (XIII<sup>e</sup>-XIX<sup>e</sup> siècles)*, In *Les hommes et leur patrimoine en Comminges, Identités, espaces, cultures, aménagement du territoire*, Actes du 52<sup>e</sup> Congrès de la Fédération Historique des Pyrénées, Saint-Gaudens, juin 1999, Saint-Gaudens, 2000, p. 749-792.
- BRAUNSTEIN, Ph. (2001), *La sidérurgie alpine en Italie (XII<sup>e</sup> - XVII<sup>e</sup> siècle)*, ed. Ph. BRAUNSTEIN. Vol. 290, Rome, Ecole Française de Rome, 624 p.
- BRAUNSTEIN, Ph. (2003), *Travail et entreprise au Moyen Âge*, ed. De Boeck Université, 523 p.
- B.R.G.M., *Carte des gîtes minéraux de la France à 1/500 000<sup>e</sup>*, feuille de Marseille, Epinal, 1984.
- BRUNO-DUPRAZ, J. & PEYRE, Ph. (1988), *Site de la Pelouse, commune de Pinsot (Isère). Industrie de fer XVII<sup>e</sup> siècle*. Rapport de sondage 1988, 52 p.
- BUCHWALD, V.F. & WIVEL, H. (1998), *Slag analysis as a method for the characterization and provenancing of ancient iron objects*. *Materials Characterization*, **40**, p. 73-96.

- CANTELAUBE, J. (1995), *Apparition et évolution de la forge à la catalane dans l'Est des Pyrénées françaises, XVIIe-XXe siècle*. In *La farga catalana en el marc de l'arqueologia siderúrgica*. Symposi internacional sobre la Farga catalana. 1993. Ripoll, p. 27-36
- CANTELAUBE, J. (2000), *De la forge à bras à la forge à la catalane : évolution du bas fourneau de réduction directe du minerai de fer dans les Pyrénées ariégeoises*. In *6è curs d'arqueologia d'Andorra 2000*. L'obtenció del ferro pel procediment directe entre els segles IV i XIX. Andorra, p. 9-28.
- CANTELAUBE, J. & CODINA, O. (2008) *La réduction directe et l'acier : le cas à la catalane (XVIIe - XIXe siècle)*. In *L'acier en Europe avant Bessemer*. Colloque international, Paris, Conservatoire national des arts et métiers (Cnam, Iramat, Université de Paris VIII), Cnam décembre 2005, CNRS).
- CHARLTON, M. (2007), *Ironworking in Northwest Wales: An Evolutionary Analysis*. Unpublished PhD Thesis, University College London.
- CHAUSSIN, C. & HILLY, G. (1962), *Elaboration des métaux*, Métallurgie, t.2., ed.Dunod, 267 p.
- CHAUVEL, J.-J (2006) *Analyse des produits de la réduction directe- Expérimentation 2002*, In *Vents et fours en paléométallurgie du fer*. Du minerai à l'objet. Programme Collectif de Recherche –SRA Bretagne, Rapport final, p. 142-157.
- CHEVALIER, M. (1956), *La vie humaine dans les Pyrénées ariégeoises*, Paris, 1061 p.
- CHOPELAS, A. (1991), *Single crystal Raman spectra of forsterite, fayalite, and monticellite*. American Mineralogist, Volume **76**, p.1101-1109.
- CODINA, O. (2000), *L'extraction du minerai de fer en Andorre au XVIIe - XIXe. Les mines de la Collada dels meners (alt. 2723 m.)*, In *Les mines en Europe du Moyen Age au XXe siècle*, Colloque organisé par l'I.C.P. et l'université Paris I, Paris, janvier 2000.
- CODINA, O., BOSCH, J. M. & VILA, T. (2001a), *Le dernier bas fourneau. L'obtention du fer par le système direct à la fin du XIXème siècle*. In *Le fer dans les Alpes du Moyen-Age au XIXe siècle*. Actes du colloque international de saint-Georges-d'Hurtières, 1998. Col. Temps modernes.p. 155-166.

- CODINA O., BOSCH J. M. & VILA, A. (2001b), *La farga Rossell, el zenit de l'obtenció del ferro pel procediment directe*. Col. Monografies del Patrimoni Cultural d'Andorra, Ed. Govern d'Andorra, Andorra, 131 p.
- CODINA, O., BOSCH, J.M. & VILA, A. (2003), *La production du fer en Andorre au Moyen-Âge. Du mythe à la réalité des documents historiques*. In Etudes Roussillonnaises, Revue d'histoire et d'archéologie méditerranéennes, t.XX, p. 53-60.
- CONDET, F. & REYNAUD, A. (2009), *Atlas métallographique des fontes*, ed. Techniques des Industries de la Fonderie, 205 p.
- COUSTURES, M.-P., BEZIAT, D. & TOLLON, F. (2003), *The use of trace element analysis of entrapped slag inclusions to establish ore-bar iron links: examples from two gallo-roman iron-making sites in France (Les Martys, Montagne Noire, and Les Ferrys, Loiret)*. Archaeometry. **45**(4), p. 599-613.
- COUSTURES, M.-P., RICO, C., BEZIAT, D., DJAOUI, D., LONG, L., DOMERGUE, C. & TOLLON, F. (2006), *La provenance des barres de fer romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône). Etude archéologique et archéométrique*. In Gallia, **63**, p. 243-261.
- CREW, P. (1991), *The Experimental Production of Prehistoric Bar Iron*. Historical Metallurgy, 25, 12, extrait 16 p.
- CREW, P. (2000), *The Influence of Clay and Charcoal Ash on Bloomery Slags*. In Il Ferro Nelle Alpi, Actes du colloque Iron in the Alps, 2000. ed. Bienno: Tizzoni, C.C. and Tizzoni, M., (dir.), p. 38-48.
- CREW, P. & CHARLTON, M. (2007), *The anatomy of a furnace and some of its ramifications*, In Metals and Mines: Studies in Archaeometallurgy, ed. S La Niece, D Hook, and P Craddock, London Archetype Publications, p. 219-225.
- CUCINI, C. & TIZZONI, M. (2006), *Gli Scarti Della Produzione Siderurgica*, In Alle origini della siderurgia lecchese. Ricerche archeometallurgiche ai Piani d'Erna, M. Tizzoni, C. Cuccini, and M. Ruffa, Lecco, 2006, p.95-128.
- CUCINI TIZZONI, C. (1999), *Ponte di Val Gabbia I e II : i bassofuochi di Età Longobarda*, In La miniera perduta. Cinque anni di ricerche archeometallurgiche nel territorio di Bienno: Breno, 1999, p. 141-182.

- DAUBRÉE, A (1868), *Aperçu historique sur l'exploitation des métaux dans la Gaule*, Revue archéologique, 17, p.289-313.
- DEGRYSE, P., SCHNEIDER, J., KELLENS, N., WAELEKENS, M. & MUCHEZ, Ph. (2007), *Tracing the resources of iron working at ancient Sagalassos (south-west Turkey): a combined lead and strontium isotope study on iron artefacts and ores*. Archeometry. **49**(1), p. 75-86.
- DESAULTY, A.-M. (2008), *Apport des analyses chimiques multi technique à la compréhension du comportement des éléments traces dans les filières sidérurgiques anciennes. Application des études de provenance et à la distinction des procédés. Le cas du Pays de Bray normand*. Université Technologique de Belfort-Montbéliard, 306 p.
- DESAULTY, A.-M., MARIET, C., DILLMANN, P., JORON, J.L., FLUZIN, P. (2008), *The study of provenance of iron objects by ICP-MS multi-elemental analysis*. Spectrochimica Acta Part B. (**63**), p. 1253-1262.
- DESAULTY, A.M., DILLMANN, Ph., L'HÉRITIER, M., MARIET, C., GRATUZE, B., JORON, J.L. & FLUZIN, P. (2009) *Does it come from the Pays de Bray? Examination of an origin hypothesis for the ferrous reinforcements used in French medieval churches using major and trace element analyses*. Journal of Archaeological Science. **36**(10), p. 2445-2462.
- DEVOS, W., SENN-LUDER, M., MOOR, C. & SALTER, C. (2000), *Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for spatially resolved trace analysis of early-medieval archaeological iron finds*. Fresenius J Anal Chem. 366, p. 873–880.
- DIEUDONNÉ-GLAD, N., PARISOT, J., DUPONT, E., GAUTTIER, W. & WISSLER, D. (2001) *Metallography of five flat iron bars with socket from the river Saône (France)*. Historical Metallurgy, **35**(2), p. 67-73.
- DILLMANN, Ph. (1998), *Diffraction X, Microdiffraction X et Microfluorescence X sous Rayonnement synchrotron et analyses comparées pour la caractérisation des inclusions. Application à l'étude de l'évolution historique des procédés d'élaboration des objets ferreux (procédés direct et indirect)*. Thèse de doctorat, Université de Technologie de Compiègne, France, 300 p.

- DILLMANN, Ph. (2006), *Etude des alliages ferreux anciens : élaboration, utilisation, altération. Apport des techniques microfaisceau*. Habilitation à diriger des recherches, 101 p.
- DILLMANN, Ph. (2007), *Les matériaux ferreux dans les monuments historiques avant le XIX<sup>e</sup> siècle, structure et propriétés des matériaux*. Monumental, semestriel 2, p.92-97.
- DILLMANN, Ph. (2009), *De Soissons à Beauvais: le fer des cathédrales de Picardie, une approche archéométrique*. In Timbert, A. ed. *L'Homme et la Matière: l'emploi du plomb et du fer dans l'architecture gothique*. Picard, Paris, p. 93–112.
- DILLMANN, Ph. (2009), *Pour une expérimentation archéométrique. Réflexions sur une approche spécifique de la reconstitution de la chaîne opératoire du fer*. In Nouvelles de l'Archéologie n°116. Archéologie expérimentale du bas-fourneau, 64 p.
- DILLMANN, Ph. & BALASUBRAMANIAM, R. (2001), *Characterization of ancient Indian iron and entrapped slag inclusions using electron, photon and nuclear microprobes*. Bull. Mater. Sci. **24**(3), p. 317-322.
- DILLMANN, Ph., FLUZIN, Ph. & CHEVALLIER, P. (2002), *Determination of ironmaking processes using synchrotron microprobe*. British Archaeological Reports International Series. **1043**(II), p. 327-344.
- DILLMANN, Ph. & BERNARDI, Ph. (2003), *Premiers résultats métallographiques sur les tirants de fer du Palais des Papes d'Avignon. Eléments de réflexion sur la qualité et la provenance des matériaux ferreux utilisés dans la construction monumentale au Moyen-Age*, In Au delà de l'écrit. Les hommes et leurs vécus matériels au Moyen Âge à la lumière des sciences et des techniques. Nouvelles perspectives, I.P. J.-P. Sosson, ed. BREPOL, Louvain-la Neuve. p. 241-279.
- DILLMANN, Ph., BERNARDI, Ph. & FLUZIN, Ph. (2004), *Iron in medieval monuments. Metallographic analysis of irons coming from the Palais des Papes in Avignon*. La Revue d'Archéométrie, 2003. **27**, p. 183-192.
- DILLMANN, Ph., TEREYGÉOL, F., & VERNA, C. (2006), *Premières analyses métallographiques des produits sidérurgiques trouvés sur le site médiéval de Castel-Minier (Aulus-les-Bains, 09)*. La Revue d'Archéométrie. **29**, p. 7-14.

- DILLMANN, Ph. & L'HÉRITIER, M. (2007), *Slag inclusion analyses for studying ferrous alloys employed in French medieval buildings: supply of materials and diffusion of smelting processes*. *Journal of Archaeological Science*. **34**(11), p. 1810-1823.
- DISSER, A. (2009), *Analyse des inclusions pour les études de provenance des objets ferreux archéologiques. Le cas des crampons en fer du pont médiéval de Dieulouard-Scarponna (Meurthe-et-Moselle)*. Master 2 Recherche Matériaux du Patrimoine Culturel, Bordeaux 3, 97 p.
- DOMERGUE C. (dir) (1993), *Un centre sidérurgique romain dans la Montagne Noire. Le domaine des Forges (Les Martys, Aude)*, 27e Supplément à la Revue Archéologique de Narbonnaise, CNRS, Paris.
- DOSWALD, C. (1994), *Les lingots de fer protohistoriques en Europe occidentale : problématique générale*. In ed. Mangin M., *La sidérurgie ancienne de l'Est de la France, dans son contexte européen : archéologie et archéométrie*, Actes du Colloque International de Paléométaballurgie de Besançon, 9-13 nov. 1993. Annales littéraires de l'Université de Besançon, 536, Paris, les Belles Lettres, p. 333-343.
- DUBOIS, Cl. (1990) *Archéologie de l'environnement forestier en milieu métallurgique et minier en l'Ariège : orientation de recherches diachroniques*, D.E.A Université de Provence, 303 p.
- DUBOIS, Cl. (1996), *Métallurgie du fer en Ariège de l'Antiquité au XVII<sup>e</sup> siècle : le point sur les données archéologiques*. Actes du Symposium Paléométaballurgie du fer et cultures, Belfort, ed. Vulcain, Paris, p. 387-396.
- DUBOIS, Cl. (2000), *Elements sur l'origine de la production du fer en Ariège : le site de Lercoul*. In 6<sup>e</sup> curs d'arqueologia d'Andorra 2000. L'obtencio del ferro pel procediment directe entre els segles IV i XIX. Andorra, p.176-188.
- DUMAS, J.-B (1833), *Traité de Chimie Appliquée aux Arts*. Vol. 4, Béchét Jeune, 744 p.
- ESCHENLOHR, L & SERNEELS, V. (1991), *Les bas fourneaux mérovingiens de Boécourt, les Boulies (Jura, Suisse)*, Porrentruy, 144 p.
- FALKENBERG, G., DIETSCH, R. , FITTSCHEN, U., SIMON, R. , WEISSBACH, D. (2007), *A new approach to free standing thin film reference samples for micro XRF analysis*. 19<sup>th</sup> International Congress on X-Ray Optics and Microanalysis, ICXOM 2007.

- FELLS, S (1983), *The Structure and Constitution of Ferrous Process Slags*. Unpublished PhD thesis, University of Aston in Birmingham.
- FISET, M., CHOUINARD, A., MOUSSETTE, M. & AUGER, R. (2001), *Analyse par activation neutronique et par microsonde électronique de fers produits à la forge basse des forges du Saint-Maurice (1736-1741)*. Les Cahiers d'Archéologie du CELAT n°10, Série archéométrie n°1. 10, p. 33-49.
- FLUZIN, Ph. (1983), *Notions élémentaires de sidérurgie*. In *Métallurgies Africaines, nouvelles contributions*, N. ECHARD (dir.), Mémoire de la Société des Africanistes, n°9, Paris, p. 13-44.
- FLUZIN, Ph. (1994), *Interprétation des études métallographiques des scories ; recherches d'éléments discriminatoires*. In ed. Mangin M., *La sidérurgie ancienne de l'Est de la France dans son contexte européen : archéologie et archéométrie*, Actes du colloque international de paléométaballurgie de Besançon, 1993, Les Belles Lettres, p.24-30.
- FLUZIN, Ph. (1998), *Ponte di Val Gabbia III (Bienno). Les premiers résultats des études métallographiques*. Actes du colloque Iron in the Alps, Desposits, mines and metallurgy from antiquity to the XVI century. Bienno 2000. ed. Bienno: Tizzoni, C.C. and Tizzoni, M (dir.), p.24-29.
- FLUZIN, Ph. (2006), *Premiers résultats des études métallographiques concernant les masses de métal brutes*. In *Alle origini della siderurgia lecchese. Ricerche archeometallurgiche ai Piani d'Erna*, M. Tizzoni, C. Cuccini, and M. Ruffa, Lecco, 2006, p. 129-146.
- FLUZIN, Ph. & LECLÈRE, D. (1998), *Etat de l'interprétation des scories sidérurgiques à partir d'investigations métallographiques*. In DIEUDONNÉ-GLAD, N., NICOLINI, G., *Les métaux dans l'Antiquité : travail et conservation*. Actes du Colloque International de Poitiers, 28-30 sept. 1995, monographies *Instrumentum*, 6, Montagnac, ed. M. Mergoil, p. 135-144.
- FLUZIN, Ph., PLOQUIN, A. & SERNEELS, V. (2000), *Archéométrie des déchets de production sidérurgique. Moyens et méthodes d'identification des différents éléments de la chaîne opératoire directe*, Gallia, n° 57, p. 101-121.
- FLUZIN, Ph., PLOQUIN, A. & DABOSI, F. (2004), *Approches métallographiques et archéométriques*. In *Le fer*, M. MANGIN (dir.), Paris, ed. Errance, p. 113-173.



- FRANÇOIS, J. (1843), *Recherches sur les gisements et le traitement direct des minerais de fer dans les Pyrénées et tout particulièrement dans l'Ariège, suivies de considérations historiques, économiques et pratiques sur le traitement du fer et de l'acier dans les Pyrénées*. Paris, 2 Vol.
- GAIER, C. (1995), *Armes et combats dans l'univers médiéval*. De Boeck Université, Bibliothèque du Moyen Âge, 418 p.
- GALE, N.H., BACHMANN, G., ROTHENBERG, B., STOS-GALE, Z.A. & TYLECOTE, R.F. (1990), *The adventitious production of iron in the smelting of copper*. In *The ancient metallurgy of copper: archaeology, experiment, theory*, ed. B. Rothenberg, p. 182-191.
- GIUSSANI, B., MARELLI, M., RECCHIA, S., COLPANI, F., ANGELINI, I. & ARTIOLI, G. (2007), *Tracing the provenance of ancient copper objects : A multivariate data analysis approach*. Proceedings of the 2<sup>nd</sup> International Conference on Archaeometallurgy in Europe. Aquileia, Italy, 17-21 June 2007.
- GORDON, A.D. (1999), *Classification (2nd edition)*. ed. C.e. Hall/CRC. London, 272 p.
- GRATUZE, B. (1999), *Obsidian Characterization by Laser Ablation ICP-MS and its Application to Prehistoric Trade in the Mediterranean and the Near East: Sources and Distribution of Obsidian within the Aegean and Anatolia*. Journal of Archaeological Science. **26**, p. 869-881.
- GRATUZE, B., BLET-LEMARQUAND, M. & BARRANDON, J.-N. (2001), *Mass spectrometry with laser sampling: A new tool to characterize archaeological materials*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. **247**(3), p. 645-656.
- GRIMBERT, L. (dir.) (2006), *Savignac-les-Ormeaux, un atelier sidérurgique moderne (XVI<sup>e</sup>-XVIII<sup>e</sup> s.)*. DFS, INRAP, 2005, 360 p.
- GROLIMUND, D., SENN, M., TROTTMANN, M., JANOUSCH, M., BONHOURE, I., SCHEIDEGGER, A.M. & MARCUS, M. (2004), *Shedding new light on historical metal samples using micro focused synchrotron X ray fluorescence and spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B. **59**, p. 1627-1635.
- GUILLOT, F. (dir.) (2006), *Rapport intermédiaire de fouilles programmées 2005, Montréal-de-Sos*, 2005, 300 p.

- GUILLOT, F. (dir.) (2007a), *Rapport intermédiaire de fouilles programmées 2006, Montréal-de-Sos*, 2006, 300 p.
- GUILLOT, F. (dir.) (2007b), *Rapport intermédiaire de fouilles programmées 2007, Montréal-de-Sos*, 2007, 300 p.
- GUILLOT, F. (dir.) (2008), *Rapport final de fouilles programmées triennales, Montréal-de-Sos-Ariège*, 352 p.
- GUILLOT, I. & FLUZIN, Ph.(1987), *Interprétation structurale de l'élaboration et de l'utilisation d'outils miniers*. Bulletin de la société Préhistorique Française. **84**(8), p. 248-256.
- GUILLOT, I., FLUZIN, Ph., BENOIT, P. & BÉRANGER, G. (1991), *Etudes paléométallurgiques comparatives d'outils miniers du XV<sup>e</sup> et du XVI<sup>e</sup> s.* In Symposium Archäometallurgie von Kupfer und Eisen, Mainz, 1986. Jahrbuch des Römisch-Germanischen Museums Mainz, p.641-655.
- GUILLOT, I., BERTIN, F., FLUZIN, Ph., BENOIT, P. & BÉRANGER, G. (1995), *La Pointerolle, outil des mineurs du XVI<sup>e</sup> siècle : synthèse des études métallographiques*. In, BENOIT (P.), FLUZIN (Ph.) (dir.), Paléométallurgie du fer et Cultures, symposium international du comité pour la sidérurgie ancienne, 1990, ed. Vulcain, Belfort, p.509-524.
- HAGEMANN, R. & TREUIL, M. (1998), *Introduction à la géochimie et ses applications*. Ed. CEA. Vol. 1. 445 p.
- HEDGES, R.E.M. & SALTER, C.J. (1979), *Source determination of iron currency bars through the analysis of slag inclusions*. Archaeometry. **21**, p. 161-175.
- HESSE, J.-Ph. (1964), *Les mines roussillonnaises de 1300 à 1550*. Centre d'Etudes et de recherches catalanes des Archives, n° 25, 26 et 27, p. 251-266, 297-310 et 17-26.
- HØRST-MADSEN, L. & BUCHWALD, V.F. (1999), *The characterisation and provenancing of ore, slag and iron from the Iron Age settlement in Snorup*. The Journal of the Historical Metallurgy Society. **33**(2), p. 57-67.
- JANSSENS, K., PROOST, K., & FALKENBERG, G. (2004), *Confocal microscopic X-ray fluorescence at the HASYLAB microfocus beamline: characteristics and possibilities*. Spectrochimica Acta Part B. 59, p. 1637-1645.

- JARRIER, C., (1993), *Minéralogie, pétrologie, et géochimie des résidus sidérurgiques gallo-romains (Ariège et Montagne Noire) ; comparaison avec les résultats des essais in situ de réduction directe du fer*. Thèse multigraphiée, 2 Vol., université Paul-Sabatier, Toulouse III, 400 p.
- JARRIER, C., DOMERGUE, C., PIERAGGI, B., PLOQUIN, A. & TOLLON, F. (1995), *Caractérisation minéralogique, géochimique et métallurgique des résidus de réduction directe, d'épuration et de forge du centre sidérurgique romain des Martys (Aude, France)*. Revue d'Archéométrie, **19**, p. 49-61.
- JARRIER, C., DOMERGUE, C., PIERAGGI, B., PLOQUIN, A. & TOLLON, F. (1996) *Archéologie et archéométrie de la sidérurgie romaine dans la Montagne Noire au 1er siècle avant J.-C. le cas des Martys (Aude)*. Bulletin de la Société d'Etudes Scientifiques de l'Aude, XCVI, p. 11-22
- JORON, J.L., TREUIL, M., & RAIMBAULT, L. (1997), *Activation analysis as a geochemical tool: Statement of its capabilities for geochemical trace element studies*. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. **216**(2), p. 229-235
- JUHIN, A. (2005), *Structure métallographique et comportement mécanique des tirants de fer du donjon du château de Vincennes*. Mémoire de M2 de Science des matériaux et nano objets, Universités Paris 6 Pierre et Marie Curie et Paris-Sud 11, 129 p.
- KANNGIEßER, B., MANTOUVALOU, I., MALZER, W., WOLFF, T. & HAHN, O. (2008), *Non-destructive, depth resolved investigation of corrosion layers of historical glass objects by 3D Micro X-ray fluorescence analysis*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry. **23**, p. 814-819.
- KNAU, H.L., HORSTMANN, D. & SONNECKEN, M. (1996), *La production de fonte dans la haute vallée de la Volme : contribution à l'histoire de la sidérurgie en Westphalie occidentale*. In L'innovation technique au Moyen Age, VIème congrès international de la société d'archéologie médiévale, ed. Errance, p. 152-159.
- KRONZ, A. (2003), *Ancient iron production compared to medieval techniques in Germany: Fayalitic slag and elemental mass balances*. In Archeometallurgy in Europe. Milan, Vol.1, p. 555-564.
- L'HÉRITIER, M. (2007), *L'utilisation du fer dans l'architecture gothique. Les cas de Troyes et de Rouen*. Thèse d'archéologie de l'université Paris 1 Panthéon-Sorbonne, Paris, 5 Vol., 1285 p.

- L'HÉRITIER, M., DILLMANN, Ph. & BENOIT, P. (2007), *L'emploi du fer dans la construction monumentale à la fin du Moyen Âge : production et utilisation*, dans Medieval Europe, Paris.
- L'HÉRITIER, M., DESAULTY, A.-M., DILLMANN, Ph., LEROY, S. & GRATUZE, B. (2008), *Tracing the diffusion of smelting processes and the origins of construction iron through the study of slag inclusions*. In ISA 2008, 37e International Symposium of Archaeometry: Sienne (Italie).
- L'HÉRITIER, M. & DILLMANN, Ph. (sous presse), *Fer ou acier ? Caractérisation des alliages ferreux utilisés dans la construction des églises gothiques au Moyen Âge et à la période moderne. L'exemple de Troyes et de Rouen*, dans Colloque ACIER, Paris.
- LASNIER, T. (2006), *Le château de Mirabat, Rapport de sondage et de dégagement de bâti 2006*, 2 Vol., p.17-26.
- LASNIER, T. (dir.) (2007), *Les fortifications médiévales en Haut Couserans. Prospection thématique*, Rapport 2007, vol.1, 235 p.
- LECHEVALLIER, G., DILLMANN, Ph., BENOÎT, P. & FLUZIN, Ph. (2000), *L'affinage wallon des fontes phosphoreuses, approche expérimentale et historique*. In Arts du feu et production artisanale - XXe Rencontres d'Archéologie et d'Histoire d'Antibes. Antibes: APDCA, p. 171-183.
- LEROY, M. (1997), *La sidérurgie ancienne en Lorraine et les conditions de l'utilisation du minerai oolithique lorrain en réduction directe. L'exemple de l'atelier de Frouard (Ve – Vie s.)*. In La sidérurgie de l'est de la France dans son contexte européen - Archéologie et archéométrie. 1993. Besançon, Les Belles Lettres, p. 41-56.
- LEROY, M., en collaboration avec Casarotto J.-Th. et Hamon B. (1998), *Autour de la minette, la perdurance de la production du fer en bas fourneau en Lorraine à la fin du Moyen Âge*. In P. BECK (dir.) L'innovation technique au Moyen Âge, actes du VI<sup>ème</sup> congrès International de la Société d'Archéologie Médiévale (Dijon, octobre 1996), Paris, ed. Errance, 1998, p. 145-150.
- MC DONNELL, J (1984), *The Crafts of the Blacksmith*. In ed. B.G. Scott, H. Cleere, UISPP, Belfast, p. 87- 89.

- MAGNUSSON, G. & LAPPHYTTAN, G. (1985), *An example of medieval iron production*. In *Medieval Iron in Society*. Stockholm: Jernkontoret and Riksantikvarieambetet, p. 21-57.
- MAHÉ-LE-CARLIER, C. (1997), *Caractérisation pétrographique et chimique d'analogues de déchets vitrifiés actuels : les scories de la métallurgie ancienne. Etude de l'altération naturelle*. Thèse de doctorat de sciences appliquées de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy, 395 p.
- MAHÉ-LE CARLIER, C., DIEUDONNE-GLAD, N. & PLOQUIN, A. (1998), *Des laitiers obtenus dans un bas fourneau ? Etude chimique et minéralogique des scories du site d'Oulches (Indre)*, *Revue d'Archéométrie*, 22, p. 91-101.
- MAHÉ-LE CARLIER, C. & PLOQUIN, A. (1999), *Typologie et caractérisation des scories de réduction de la métallurgie du fer*. *La Revue d'Archéométrie*. 23, p. 59-69.
- MALZER, W. & KANNGIEßER, B. (2005), *Spectrochim. Acta, Part B*, 60, p. 1334-1341.
- MANGIN, M. (2004), *Le Fer*. Paris, ed. Errance, 239 p.
- MANN, J.G. (1961), *Catalogue of European Arms and Armour in the Wallace Collection*, London, 2 Vol.
- MANTOUVALOU, I., MALZER, W., SCHAUMANN, I., LUHL, L., DARGEL, R., VOGT, C. & KANNGIEßER, B. (2008), *Reconstruction of Thickness and Composition of Stratified Materials by Means of 3D Micro X-ray Fluorescence Spectroscopy*. *Analytical Chemistry* **80** (3), p. 819-826.
- MARIET, C., BELHADJ, O., LEROY, S., CARROT, F. & MÉTRICH, N. (2008), *Relevance of NH<sub>4</sub>F in acid digestion before ICP-MS analysis.* ), *Talanta* (**77**), p. 445-450
- MENANT, F. & CUCINI TIZZONI, C. (2001), *Aspects de l'économie et le société dans les vallées lombardes aux derniers siècles du Moyen Age - Dieci anni di ricerca sulla siderurgia lombarda : un bilancio*. In Ph. BRAUNSTEIN (dir.), *La sidérurgie alpine en Italie (XIIe-XVIIe siècles)*, Rome, Ecole Française de Rome, 2001, p. 2-48.
- MONTASER, A. (1998), *Inductively coupled plasma mass spectrometry*. ed. J. Wiley, 1004 p.

- MORINEAU, A. & ALUJA-BANET, T. (1998), *Analyse en composantes principales*. ed. CISIA-CERESTA, 142 p.
- MUSSY (1869), *Description de la constitution géologique et des ressources minérales du canton de Vicdessos et spécialement de la mine de Rancié*, Annales des Mines, p. 57-112.
- NEFF, H., (1995), *A Role for « sourcing » in Evolutionary Archaeology*, In ed. TELTSER, P.A., *Evolutionary Archaeology: Methodological Issues*, p. 69-112.
- PAGÈS, G., LONG, L., FLUZIN, P. & DILLMANN, P. (2008), *Réseaux de production et standards de commercialisation du fer antique en méditerranée : les demi-produits des épaves romaines des Saintes-Maries-de-la-Mer (Bouches-du-Rhône, France)*. Revue archéologique de Narbonnaise. n°41, p. 261-283.
- PAGÈS, G. (2009), *La métallurgie du fer en France méditerranéenne de l'Antiquité au début du Moyen Âge : jalons d'une approche interdisciplinaire*, Thèse de doctorat de l'université Paul Valéry, Montpellier 3, 3 Vol., 815 p.
- PAYNTER, S. (2006), *Regional variations in bloomery smelting slag of the iron age and romanobritish periods*. Archaeometry. **48**(2), p. 271–292.
- PELET, P.-L. (1993), *Une industrie reconnue. Fer, Charbon, Acier dans le Pays de Vaud*. Cahier d'archéologie romande, **60**, 142 p.
- PHILIPPEAU, A. (1986), *Comment interpréter les résultats d'une analyse en composantes principales ?*. ed. Lavoisier, 63 p.
- PIASKOWSKI, J. (1969), *Metallographische Untersuchungen der Eisenerzeugnisse in der Hallstattzeit im Gebiet zwischen Oder und Weichsel*. In Beiträge zur Lausitzer Kultur, Dresden-Berlin, p. 179-210.
- PIASKOWSKI, J. (1971), *Le problème des débuts de la métallurgie de fer sur les territoires de la Pologne*. Przegląd Archaeologiczny 20/21, p. 37-49.
- PIRIOU, B. & Mc MILLAN, P. (1983), *The high-frequency vibrational spectra of vitreous and crystalline orthosilicates*. American Mineralogist, Volume **68**, p. 426-443.
- PLEINER, R. (1968), *Schmiedetechnik der Hallstattzeit im Lichte der Untersuchung des Hortfundes von Schlöben*, Archaeologické rozhledy **20**, p. 33-42.

- PLEINER, R. (1969), *Iron Working in Ancient Greece*. National Technical Museum, 1969, Prague.
- PLEINER, R. (2000) *Iron in archaeology. The european bloomery smelters*. Proka, Archeologicky ustav AV CR (Ed.), 400 p.
- PLEINER, R. (2006), *Iron in archaeology. Early european blacksmiths*. Prague, ed. Archeologicky ustav AV CR, 384 p.
- PLOQUIN, A. (1993), *L'analyse chimique en paléosidérurgie*. In La sidérurgie de l'est de la France dans son contexte européen - Archéométrie. Besançon, p. 16-23.
- PLOQUIN, A. (1994), *Palsid : un prototype de base de données paléosidérurgiques*, In *La sidérurgie ancienne de l'Est de la France dans son contexte européen : archéologie et archéométrie*. In Actes du colloque international de paléométallurgie de Besançon: Les Belles Lettres, p. 83-84.
- PLOQUIN, A. (2000), *Une introduction à la pétrographie des scories paléosidérurgiques*. In Actes del 6è curs d'Arqueologia d'Andorra. L'obtenció del ferro pel procedimen directe entre els segles IV i XIX, p. 289-334.
- PLOQUIN, A. (2004), *La réduction: du minerai au métal. Les déchets de réduction indirecte*, In *Le fer*, M. MANGIN (dir.), Paris, ed. Errance, p. 72-73.
- PLOQUIN, A., MAHE, C., LEROY, M., DIEUDONNE-GLAD, N. & JARRIER, C., (1996), *Reconstitution of iron-making procedure : a progress report about petrographical studies of slaggy wastes from archaeo-ironmaking sites*, In *The Importance of Ironmaking, Technical Innovation and Social Change*, Actes du colloque international de Norberg, May 1995, V.11, p. 105-119.
- POLLARD, A.M. (1986), *Multivariate methods of data analysis*, In *Greek and Cypriot pottery: a review of scientific studies*, R.E. Jones, ed. British School at Athens, Athens. p. 56-83.
- PROOST, K., VINCZE, L., JANSSENS, K., GAO, N., BULSKA, E., SCHREINER, M. & FALKENBERG, G. (2003), *Characterization of a polycapillary lens for use in micro- XANES experiments*. X-ray Spectrometry. 32, p. 215-222.

- RENOUX G., PAILLER, J.M. & DABOSI, F. (2001), *Première étude paléométallurgique des armes de fer du Puy d'Issolud (Lot)*. La Revue de métallurgie-CIT/Science et génie des matériaux, p. 1147-1158.
- ROBIN, R. & TERNON, E. (1994), *Étude mécanique d'éléments métalliques de la cathédrale gothique de Beauvais*. UVTX de l'université de Compiègne sous la direction de P. Benoit, n.p.
- ROMESTAN, G. (1974), *Les relations commerciales entre Perpignan et la Ligurie aux XIV<sup>e</sup> et XV<sup>e</sup> siècles*. Dans Atti del I Congresso storico liguria-catalogna, octobre 1969, Bordighera, p. 361-375.
- ROUCH, Ph. (2005), *Château de Sainte-Catherine (Balaguères), Rapport de prospection-inventaire 2005*, 35 p.
- ROUCH, Ph. (2006), *Rapport de sondage et de dégagement de bâti, Sainte-Catherine 2006*.
- SARAH, G. (2008), *Caractérisation de la composition et de la structure des alliages argent-cuivre par ICP MS avec prélèvement par ablation laser. Application au monnayage carolingien*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2 Vol., 772 p.
- SCHWAB R., HEGER, D., HÖPPNER, B. & PERNICKA, E. (2006), *The provenance of iron artefacts from Manching: a multi-technique approach*. Archaeometry. **48**(3), p. 433-452.
- SCLAFERT, Th. (1926), *L'industrie du fer dans la région d'Allevard au Moyen Âge*. Revue de Géographie Alpine n°14, Grenoble, p. 239-355.
- SENN, M., GFELLER, U., GUÉNETTE-BECK, B., LIENEMANN, P. & ULRICH, A. (2009), *Tools to qualify experiments with bloomery furnaces*. Archaeometry **52** (1), p. 131-145.
- SERDON, F., FLUZIN, P. (2002), *Étude paléométallurgique des fers de traits du Moyen Âge, contribution à l'histoire des techniques*. Revue d'Archéométrie, **26**, p. 209-218.
- SERDON, V. (2003), *Étude archéologique de l'armement de trait au Moyen Âge (XI<sup>e</sup> - XV<sup>e</sup> siècle)*. Thèse de doctorat de l'université Lumière Lyon II, 4 Vol., ed. sous le titre *Armes du diable. Arcs et arbalètes au Moyen Âge*, Presses Un. de Rennes, 2005, 335 p.



- SERNEELS, V. (1993), *Archéométrie des scories de fer. Recherche sur la sidérurgie ancienne en Suisse occidentale*. Thèse de l'Université de Lausanne, Faculté des Sciences. Lausanne: C.d.A. Romande, 240 p.
- SERNEELS, V. (1998), *La chaîne opératoire de la sidérurgie ancienne*. In Recherches sur l'économie du fer en Méditerranée nord-occidentale, M. FEUGÈRE, V. SERNEELS (Dir.), Montagnac, monique mergoil (ed.), p. 7-44.
- SERNEELS, V. (1999), *Les laitiers du haut fourneau de Carena TI. Premiers résultats*. Minaria Helvetica. 19b, p. 24-40.
- SERNEELS, V. (2000), *Apport des analyses chimiques à l'étude des vestiges sidérurgiques*. In Actes del 6è curs d'Arqueologia d'Andorra. L'obtenció del ferro pel procedimen directe entre els segles IV i XIX. (Andorra 2000) ed. Govern d'Andorra, Andorra 2002, p. 268-288.
- SERNEELS, V. (2002), *Analyse chimique des matières premières et des produits de l'opération de réduction dans le four basque d'agorregi*, In La ferreria y los molinos de Agorregi Aia, Gipuzkoa, Arkeolan, Editor. Diputacion Foral de Gipuzkoa - European community: San Sebastian, p. 93- 121.
- SERNEELS, V. & CREW, P. (1997), *Ore-slag relationship from experimentally smelted bog-iron ore*. In Early ironworking in Europe. Archaeology and experiment. Plas tan y Bwlch, p. 78-82.
- SHENNAN, S. (1997), *Quantifying Archaeology*. Edinburgh University Press. Edinburgh, 433 p.
- SIMON, R., BUTH, G. & HAGELSTEIN, M. (2003), *The X-ray fluorescence facility at ANKA, Karlsruhe: Minimum detection limits and micro probe capabilities*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. Vol. 199, p. 554-558.
- SOLÉ, V.A., PAPILLON, E., COTTE, M., WALTER, Ph. & SUSINI, J. (2007), *A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra*, Spectrochim. Acta Part B. 62, p. 63-68.
- SPEAKMAN, R.J. & NEFF, H. (2005), *Laser Ablation ICP-MS in Archaeological Research*. University of New Mexico Press, Mexico, 200 p.

- STEINBERG, M., TREUIL, M. & TOURAY, J.C. (1979) *Géochimie principes et méthodes II Cristallochimie et éléments traces*. Vol. 2. Paris, Doin, 320 p.
- TÉREYGEOL, F. (dir.) (2005). *Le Castel-Minier (Aulus-les-Bains, 09)*. Rapport intermédiaire de fouilles programmées 2005, DFS, 65 p.
- TÉREYGEOL, F. (dir.) (2008). *Rapport final de fouilles programmées triennales- Castel-Minier (Aulus-les-Bains, 09)*. 2008, 60 p.
- TIZZONI, C.C. (2000), *La miniera perduta. Cinque anni di ricerca archeometallurgiche nel territorio di Bienno*: Bienno, p. 93-137.
- TOLLON, Fr. (1964), *Etude minéralogique de la région de Vicdessos (Ariège)*. Thèse de l'Université des Sciences de Toulouse, 155 p.
- TRUFFAUT, E. (1994), *Contribution du manganèse au développement historique de la sidérurgie : aspects techniques*. La Revue de Métallurgie-CIT, p.1703-1719.
- TUBB, A., PARKER, A.J. & NICKLESS, G. (1980), *The analysis of Romano-British pottery by atomic absorption spectrophotometry*. Archaeometry **22**, p. 153-171.
- TYLECOTE, R.-F. (1987), *The early history of metallurgy in Europe*. London, Longman (Ed.), 391 p.
- TYLECOTE, R.-F. (1990), *Oxidation enrichment bands in wrought iron*. Journal of the Historical Metallurgy Society, **24**(1), p. 33-38.
- VEGA, E., DILLMANN, P. & FLUZIN, P. (2002), *Contribution à l'étude du fer phosphoreux en sidérurgie ancienne*. La revue d'Archéométrie. **26**, p. 197-208.
- VERNA, C. (2000), *De la forge au marché des fers : les espaces emboîtés de la réduction directe*. In 6è curs d'arqueologia d'Andorra 2000. L'obtencio del ferro pel procediment directe entre els segles IV i XIX. Andorra. p. 63-78.
- VERNA, C. (2001), *Le temps des Moulines. Fer, technique et société dans les Pyrénées centrales (XIIIe - XVIe siècles)*. Paris: Publications de la Sorbonne, 425 p.
- VERNA, C. (2008), « Moulin à fer », *L'Héritage de Bertrand Gille*. In Jeux d'eau. Moulines, meuniers et machines hydrauliques, XIe-XXe siècle, Etudes offertes à Georges Comet, ed. Aline Durand, Aix-en-Provence, 2008, p. 273-286.

- VERNA, C. (2009), *Industries et pouvoirs (Haut-Vallespir, XV<sup>e</sup> siècle)*. Habilitation à Diriger des Recherches, Université de Paris I.
- VERNA, C. & BENOIT, P. (1991), *La sidérurgie de Clairvaux au Moyen Âge (XII<sup>e</sup>-XV<sup>e</sup> siècles)*. dans Actes du Colloque, Histoire de Clairvaux, Bar-sur-Aube, 1990, p. 90-92.
- VINCZE, L., VEKEMANS, B., E.BRENKER, F., FALKENBERG, G., RICKERS, K., SOMOGYI, A., KERSTEN, M. & ADAMS, F. (2004), *Three-Dimensional Trace Element Analysis by Confocal X-ray Microfluorescence Imaging*. Analytical Chemistry. **76**(22), p. 6786-6791.
- WILLIAMS, A.R. (1991), *Slag inclusions in armour*. The Journal of the Historical Metallurgy Society. **24**(2), p. 69-80.
- WILLIAMS, A. (2003), *The Knight and the Blast Furnace. A History of the Metallurgy of Armour in the Middle Ages and Early Modern period*. ed. Brill, History of Warfare. Vol 12, 946 p.
- WILLIAMS, A.R. & DE REUCK, A. (1995), *The Royal Armoury at Greenwich, 1515-1649: A history of its technology (Royal Armouries Monograph)*. Trustees of the Royal Armouries, 140 p.
- YALCIN, U. & HAUPTMANN, A. (1995), *Archäometallurgie des Eisens auf der Schwäbischen Alb*. In Beiträge zur Eisenverhüttung auf der Schwäbischen Alb, Forschungen und Berichte zur Vor- und Frühgeschichte in Baden-Wurtemberg, 55, Stuttgart, Theiss, p. 269-309.

# Table des figures

## Chapitre I - PROBLÉMATIQUE ARCHÉOMÉTRIQUE

Figure I.1 – Courbes d'équilibre de Chaudron pour la réduction des oxydes de fer par l'oxyde de carbone	28
Figure I.2 – Comportement des éléments lors du procédé direct (Desaulty, 2008)	36
Figure I.3 – Comportement des éléments lors du procédé indirect (Desaulty, 2008)	37
Figure I.4 – Deux types d'inclusions issues du procédé direct. (a) : inclusions contenant des dendrites de wüstite dans une matrice fayalitique. (b) : inclusions vitreuses contenant une faible teneur en FeO (Dillmann & L'Héritier, 2007)	39
Figure I.5 – Comportement des éléments et risques de pollution par les cendres du charbon de bois et les parois lors de l'étape de réduction du procédé direct (Desaulty, 2008)	40
Figure I.6 – Compositions des scories et du métal de la loupe normalisées à celle du minerai utilisé pour l'expérimentation XP03. Valeur du coefficient d'enrichissement modal ( $E_{sc}^{m}$ modal) (WDS, EDS, ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS) (tiré de Desaulty, 2008)	42
Figure I.7 – Comparaison des rapports d'éléments du minerai jusqu'aux inclusions de la loupe pour deux expérimentations (XP09 et XP03) utilisant deux minerais du Pays de Bray réduits dans des conditions différentes (Desaulty, 2008)	43
Figure I.8 – Exemples de rapports d'éléments illustrant le phénomène de pollution lors de deux réductions expérimentales XP03 et XP09 (Desaulty, 2008).	44
Figure I.9 – Teneurs en $SiO_2$ et $Al_2O_3$ dans les inclusions d'objets ferreux issus de trois opérations de réduction expérimentales avec le même minerai (Dillmann & L'Héritier, 2007)	45
Figure I.10 – (Gauche) : Composition des inclusions dans un clou du site des Oulches (EDS). (Droite) : Variation du rapport $\%_{mass}Al_2O_3/\%_{mass}SiO_2$ en fonction de la taille des inclusions sur l'échantillon LUDRESF629 (tiré de Dillmann, 2006)	46
Figure I.11 – Teneurs en $SiO_2$ et $Al_2O_3$ dans les inclusions d'objets ferreux (E1, E4, Kn) forgés avec ajouts et issus de trois opérations de réduction expérimentales (Dillmann & L'Héritier, 2007)	47
Figure I.12 – Rapports $Al_2O_3/CaO$ et $K_2O/MgO$ dans les inclusions d'objets provenant de l'est du Danemark (O), de l'ouest du Danemark (V), de la Norvège (N) et de la Suède (S) (Buchwald & Wivel, 1998)	50
Figure I.13 – Comparaison de quelques teneurs et rapports d'éléments majeurs dans les échantillons issus de différentes régions. Mise en évidence de la dispersion de certains rapports élémentaires (Desaulty et al., 2009)	52
Figure I.14 – Comparaison des rapports élémentaires $Al_2O_3/TiO_2$ et $CaO/MgO$ dans les scories et les inclusions des «Currency bars» de Beckford (Herefordshire) et de Gretton (Northamptonshire) (Paynter, 2006)	54
Figure I.15 – Mise en évidence par la comparaison des rapports $Al_2O_3/SiO_2$ , et $K_2O/CaO$ de différents groupes d'inclusions de barres à douille BAD1 (Berranger, 2009)	56
Figure I.16 – Mise en évidence par la comparaison des rapports des éléments majeurs $Al_2O_3$ , $SiO_2$ , $K_2O$ , $MgO$ et $CaO$ de provenances différentes pour les fers de construction de la cathédrale de Rouen (Dillmann & L'Héritier, 2007)	57
Figure I.17 – (Gauche) : Diagramme des teneurs Cr vs. V pour les différents types de minerais allemands. (Droite) : Diagramme des teneurs $TiO_2$ vs. Zr pour les différents types de minerais allemands	59
Figure I.18 – Diagrammes de variation de concentration en éléments trace (Coustures et al., 2006)	61
Figure I.19 – Distributions en fréquence des rapports d'éléments traces définissant la signature chimique du Pays-de-Bray (Desaulty et al., 2009)	63
Figure I.20 – Rapports isotopiques du Pb dans (Gauche) : les minerais et les objets collectés à Manching (Schwab et al., 2006) ; (Droite) : les minerais et les objets analysés par Degryse et al. (2007)	65
Figure I.21 – Exemple de construction d'un dendrogramme dans le cas de la classification hiérarchique ascendante (noir) et descendante (bleu) : (a) : construction de l'« arbre hiérarchique » appliquée à un nuage de point ; (b) : représentation plane et synthétique de cet arbre appelée dendrogramme	68

Figure I.22 – Classification hiérarchisée des pièces retrouvées aux Forges du Saint-Maurice selon les éléments contenus dans la matrice métallique (Fiset et al., 2001)	70
Figure I.23 – Comparaison de la composition chimique des éléments contenus dans la matrice métallique des pièces formant le groupe B (noir) avec celles formant le groupe principal A (gris) des Forges du Saint-Maurice (Fiset et al., 2001)	70
Figure I.24 – Analyse en composantes principales d'un ensemble de données normalisées. (Gauche) : projections sur le plan de plus grande variabilité (PC1, PC2). (Droite) : représentation graphique des corrélations de variables avec les axes principaux PC1 et PC2 (Baxter, 2003)	74
Figure I.25 – Analyse en composantes principales des teneurs élémentaires dans les scories issues de trois réductions expérimentales : XP93, XP94 et XP95. Bleu = XP93 ; Vert = XP94 ; Violet = XP95 (Charlton, 2007)	75
Figure I.26 – Analyses en composantes principales des teneurs élémentaires dans les échantillons de (a) scories de réduction et (b) minerais, de trois régions de Suisse. Rouge = Mormont ; Bleu = Montcherand ; Noir = Salève (Charlton, 2007)	76
Figure I.27 – Rapport d'éléments traces permettant de séparer les scories de la région de Rennes et les minerais, scories et laitiers du Pays de Bray (Desauty, 2008)	77
Figure I.28 – Analyse en composantes principales des scories provenant du Pays de Bray et de la région de Rennes pour les variables Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Hf/Nb, Eu/Sm, Cs/Rb (Desauty, 2008)	78
Figure I.29 – Recherche des deux premiers axes discriminants, LD1 et LD2, combinaisons linéaires des variables descriptives (centrées), pour trois groupes d'échantillons. LD1, dont la variance inter-classe est maximale, passe par l'origine. LD2 est perpendiculaire à LD1 et de variance inter-classe maximale	80
Figure I.30 – Le bassin sidérurgique formé par le Comté de Foix (haut Sabarthès), le Couserans et la Seigneurie de Mirepoix et organisé autour de la mine de Sem. Localisation des sites et zones géographiques en Ariège.	83
Figure I.31 – Commerce des minerais et des produits sidérurgiques du milieu du XIII <sup>e</sup> au milieu du XIV <sup>e</sup> siècle d'après Verna (2001)	88
Figure I.32 – Les trois grands bassins sidérurgiques : le bassin alimenté par la mine de Rancié, celui formé par la Montagne Noire et les monts de Lacau et celui construit autour des mines du Canigou (fin XIII <sup>e</sup> -XV <sup>e</sup> siècle) (d'après Verna (2000))	90

## Chapitre II - TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES, PROTOCOLES ANALYTIQUES

Figure II.1 – Démarche analytique appliquée à chaque type échantillon	103
Figure II.2 – Courbes d'intercomparaison entre les teneurs des éléments traces déterminées par ICP-MS à l'ALS Chemex et ICP-MS/INAA au LPS. Pour une comparaison détaillée entre les teneurs ICP-MS et INAA obtenues au LPS, se référer à notre publication Mariet et al. (2008)	106
Figure II.4 – Rapport silice/alumine pour les inclusions d'un objet lombard (SCH01). Discrimination entre les inclusions issues de l'étape de réduction et les ajouts. Mise en évidence d'un enrichissement local	111
Figure II.5 – Abaque pour la discrimination des procédés de réduction (Dillmann & L'Héritier, 2007)	113
Figure II.6 – Schéma de principe d'un ICP-MS couplé à un dispositif d'ablation laser (B.Gratuze)	114
Figure II.7 – Image en microscopie optique d'une inclusion biphasée (wüstite, fayalite) ablatée. Le cratère d'ablation est de 80µm. Mise en évidence de la représentativité du prélèvement à l'échelle des phases pour cette taille d'ablation	117
Figure II.8 – Photographie d'un prélèvement effectué sur un morion (W.C A.144) et inclusions de type fayalitique présentes dans le métal de l'échantillon	118
Figure II.9 – Schéma du principe du montage confocal (d'après Mantouvalou et al., 2008)	119
Figure II.10 – Schéma du montage expérimental de microfluorescence X de la ligne FLUO (ANKA)	120
Figure II.11 – Environnement de l'échantillon pour un montage en géométrie confocale sur la ligne FLUO	120
Figure II.12 – Courbe de transmission d'une feuille de Cr de 20µm d'épaisseur	121
Figure II.13 – Spectre de microfluorescence X obtenu en géométrie confocale sur une référence de scorie lombarde (TIZ033) excitée à 22 keV (temps de pose : 3600 s). La partie du spectre du bas a été déconvoluée avec le logiciel PyMCA	122
Figure II.14 – Schéma détaillant l'intersection des deux faisceaux au point focal lorsque les optiques focalisantes sont alignées à 90° l'une de l'autre dans le même plan horizontal. Mise en évidence de $d_{FWHM}$ . PC1 : optique focalisante à l'incidence ; PC2 : optique focalisante en détection (tiré de Janssens et al., 2004)	124

Figure II.15 – Profils d'intensité de fluorescence X des éléments V, Mn, W, Zr et Mo pour une énergie d'excitation de 22 keV. Symboles: données expérimentales ; Lignes : modélisation par la gaussienne	125
Figure II.16 – Détermination expérimentale de la profondeur du micro-volume d'analyse à une énergie d'excitation de 22 keV. (Haut) : Représentation graphique de $d_{FWHM}$ en fonction de l'énergie détectée. (Bas) : Résultats du calcul des valeurs de $d_{FWHM}$ à une énergie de détection donnée dans le cas de l'expérience n°1	126
Figure II.17 – Micrographies optiques de deux inclusions et cartographies de microfluorescence X associées. (Haut) : répartition de l'élément manganèse sur la surface de l'échantillon (Bas) : répartition de la somme des intensités ( $K_{\alpha}Mn + K_{\beta}Cr$ ) et du rapport des intensités ( $K_{\alpha}Mn + K_{\beta}Cr$ )/ $K_{\alpha}Cr$	127
Figure II.18 – Courbe représentant la longueur d'atténuation ( $\mu m$ ) du rayonnement X en fonction de l'énergie (eV) dans une matrice fayalitique. Mise en évidence de l'atténuation du signal du fer sur un trajet de longueur de 20 $\mu m$ . $E_{exc}$ : énergie d'excitation utilisée sur la ligne FLUO	128
Figure II.19 – Deux types de profil d'intensité de l'élément manganèse lorsque l'échantillon est déplacé selon l'axe z. (Gauche) : le métal n'est pas excité ; modélisation du profil par une gaussienne. (Droite) : le métal est excité à une profondeur donnée ; présence d'un point d'inflexion dans la montée du profil	129
Figure II.20 – Profil d'intensité de l'élément manganèse en fonction de la position en profondeur et cartographies de fluorescence X du manganèse associées à différentes profondeurs	130
Figure II.21 – Schéma de l'arrangement instrumental, à une énergie donnée, pour (a) la situation réellement observée en $\mu XRF$ confocale ; (b) la situation modélisée dans le logiciel PyMCA. La comparaison met en évidence une différence dans la géométrie des unités d'excitation et de détection	133
Figure II.22 – Principe du calcul, mis en place dans ce travail, du coefficient de transmission à une profondeur et une énergie données. Comp 1 : composition de l'échantillon référence déterminée par le logiciel PyMCA ; Comp réf : composition connue de l'échantillon référence	135
Figure II.23 – Coefficient d'efficacité en fonction de l'énergie de fluorescence calculé à différentes profondeurs dans les échantillons de référence Incl1, TIZ0033 et VerreB	136
Figure II.24 – Principe de la quantification, mis en place dans ce travail, des éléments traces Rb, Sr, Y, Zr pour les analyses en SR- $\mu XRF$ confocale. Comp 1 : composition de l'échantillon référence déterminée par le logiciel PyMCA ; Comp réf : composition connue de l'échantillon référence ; Comp 1 éch : composition de l'inclusion de l'échantillon archéologique déterminé par le logiciel PyMCA	137
Figure II.25 – Ecart relatif en % entre la valeur théorique et la valeur calculée en $\mu XRF$ confocale à partir de la calibration expérimentale développée pour plusieurs échantillons de références aux différentes profondeurs	138
Figure II.26 – Comparaison des teneurs en éléments traces déterminées en $\mu XRF$ confocale et en LA-ICP-MS pour les échantillons de référence et pour quelques inclusions d'armures. Barres d'erreur : incertitude relative associée à chaque méthode d'analyse (12% : LA-ICP-MS ; 20% : $\mu XRF$ confocale) ; Droite en pointillés : bissectrice d'équation $y=x$	140
Figure II.27 – Bilan des analyses réalisées sur une inclusion en fonction de sa taille. L'élément chimique entre parenthèses indique le standard interne utilisé pour la quantification des éléments traces	141

### Chapitre III - DESCRIPTION ET CARACTÉRISATION DU MATÉRIEL D'ÉTUDE

Figure III.1 – Coupe des mines du Mont Rancié et localisation des prélèvements des minerais sur le versant ouest effectués pour ce travail (d'après François, 1843 ; Mussy, 1869 ; les archives du Service des Mines, 1900-1920)	147
Figure III.2 – Carte géologique de la partie centrale de la Haute Ariège et localisation des exploitations (Tollon, 1964)	148
Figure III.3 – Compositions en éléments majeurs des minerais géologiques prélevés sur le Mont Rancié ; barres bleutées : versant ouest du Rancié ; barres orangées : versant est-sud-est du Rancié (Lercoul) (EDS)	149
Figure III.4 – Compositions en éléments traces des minerais géologiques prélevés sur le Mont Rancié ; symboles bleutés : flanc ouest du Rancié ; symboles orangés : flanc est-sud-est du Rancié (Lercoul) (ICP-MS, INAA)	150
Figure III.5 – Carte d'implantation des zones de fouilles. Cercles pointillés : localisation des zones de prélèvements des échantillons étudiés (Téreygeol, 2008)	153

Figure III.6 – Compositions en éléments majeurs et traces des minerais archéologiques mis au jour sur le site de Castel-Minier (EDS, ICP-MS, INAA)	155
Figure III.7 – Différents types de scories mises au jour sur le site de Castel-Minier. (a) : scorie coulée à surface cordée ; (b) : scorie peu dense ; (c) : scorie coulée très poreuse au centre entraînant une cassure ; (d) : fragment d'un culot	157
Figure III.8 – Compositions en éléments majeurs et traces des scories du site de Castel-Minier. Pour les éléments majeurs, les barres associées aux bâtons des histogrammes indiquent l'écart type ( $\sigma$ ) à la teneur moyenne (EDS, ICP-MS, INAA)	159
Figure III.9 – Métallographies de fragments de loupe et de gromps (CM06-2002-3 et CM06-2003-2). (Haut) : Matrice de lédéburite (mélange hétérogène d'austénite et cémentite primaire) et fonte blanche à majorité eutectique. (Bas) : Partie moins carburée (acier hypereutectoïde) dans une matrice de lédéburite	160
Figure III.10 – Produits semi-finis mis au jour à Castel-Minier. (a) : Lingot ; (b) : Fragments et objets en cours d'élaboration, ébauche, tôles, etc. (clichés F.Téreygeol)	161
Figure III.11 – Structure métallographique des sections réalisées sur deux produits semi-finis et une ébauche d'outil prélevés sur le site de Castel-Minier. (a) : Acier eutectoïde à 0,8% de carbone (CM06-2002-2) ; (b) : structure hétérogène avec matrice très aciée (0,7% de carbone) et zones moins aciées (0,3% de carbone) (CM06-2002-2) ; (c) : zone homogène d'un acier à 0,7% de carbone (CM06-2004-1)	162
Figure III.12 – Compositions en éléments majeurs et traces des scories du site de Lercoul (Base PalSid, ICP-MS)	164
Figure III.13 – Scories mises au jour à Riverenert et analysées dans ce travail (clichés de droite : M-P. Coustures)	165
Figure III.14 – Compositions en éléments majeurs et traces des scories du site de Riverenert (EDS, ICP-MS)	166
Figure III.15 – Compositions en éléments majeurs et traces des scories du site de Savignac-les-Ormeaux (EDS, ICP-MS)	167
Figure III.16 – Situations des châteaux étudiés en Vicdessos et en Couserans	168
Figure III.17 – Produit de la réduction expérimentale XP07	171
Figure III.18 – Localisation des mines de fer et des sites archéologiques échantillonnés en Lombardie	173
Figure III.19 – Compositions en éléments majeurs des minerais collectés dans les Alpes italiennes. Chaque couleur correspond à une zone géographique donnée de la Lombardie (EDS)	174
Figure III.20 – Compositions en éléments traces des minerais collectés dans les Alpes italiennes. Chaque profil de concentration correspond à une zone géographique donnée de la Lombardie (ICP-MS, INAA)	176
Figure III.21 – Photo de la pièce métallique (ébauche d'outil ?) mise au jour sur le site de Schilpario	178
Figure III.22 – Compositions en éléments majeurs et traces des scories collectées sur les sites de Schilpario et Val Gabbia II. Rectangle bleu : scories de Schilpario. Rectangle violet : scories de Val Gabbia II (EDS, ICP-MS, INAA)	180
Figure III.23 – Différents types de scories mises au jour sur les Farga Areny et Farga Rossell et analysées dans ce travail : (FA ss Cntx) : fragment de la sole du bas foyer, scorie compacte ; (FA9101) : partie d'une coulée du chio ; (FR641) : scories coulées très poreuses (clichés O.Codina)	182
Figure III.24 – Compositions en éléments majeurs des scories et minerais collectés sur les Farga Rossell et Farga Areny. Rectangle rouge : échantillons de scories. Rectangle noir : échantillons de minerais (EDS)	183
Figure III.25 – Compositions en éléments traces des scories et minerais collectés sur les Farga Rossell et Farga Areny. Rectangle rouge : échantillons de scories. Rectangle noir : échantillons de minerais (ICP-MS, INAA)	184
Figure III.26 – Compositions en éléments majeurs et traces des scories et minerais du site de la Pelouse (Allevard). Rectangle violet : échantillons de scories. Rectangle rouge : échantillons de minerais (Base PalSid, ICP-MS)	186
Figure III.27 – Comparaison des compositions en éléments traces des échantillons issus de l'Ariège, de la Lombardie, de la Montagne Noire et du Dauphiné (INAA, ICP-MS)	188

# **Chapitre IV - COMPATIBILITÉ DE PROVENANCE AVEC LES ESPACES SIDÉRURGIQUES LOMBARDE ET ARIÉGEAIS. MISE EN PLACE D'UNE MÉTHODOLOGIE BASÉE SUR L'APPROCHE MULTIVARIÉE**

Figure IV.1 – Comparaison des compositions en éléments majeurs, mineurs et traces du charbon de bois et du minerai. Nombre d'échantillons analysés : un pour chaque matière première (EDS, ICP-MS, INAA)	193
Figure IV.2 – Comparaison des compositions en éléments majeurs et traces de la paroi du bas fourneau et du minerai. Nombre d'échantillons analysés : deux pour la composition en éléments majeurs de la paroi et un pour les éléments traces ; un échantillon pour la composition en éléments majeurs et traces du minerai (EDS, ICP-MS, INAA)	195
Figure IV.3 – (Haut) : Composition moyenne des scories normalisée à celle du minerai et valeur de $\mathcal{E}_{sc}^m$ modal pour l'expérimentation XP07. (Bas) : Fréquence des valeurs $\mathcal{E}_{sc}^m$ pour la détermination de $\mathcal{E}_{sc}^m$ modal (EDS, ICP-MS, INAA)	196
Figure IV.4 – Distribution en fréquence de dix rapports d'éléments traces pour le minerai, les scories et les inclusions de l'expérimentation XP07. Nombre de mesures : une mesure de minerai, 2 mesures de scories, 5 mesures d'inclusions. Trait rouge pointillé : valeur moyenne des rapports ; $\sigma$ : écart-type (ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS)	202
Figure IV.5 – Comparaison des compositions en éléments susceptibles d'être pollués dans les cendres de charbons de bois et les minerais ariégeois et lombards (EDS, ICP-MS, INAA, XRF). Teneurs exprimées soit en %, soit en ppm. Zone hachurée : variation de composition des charbons de bois de la littérature. Carrés gris : minerais analysés dans ce travail	204
Figure IV.6 – Comparaison des compositions en éléments susceptibles d'être pollués dans les parois et les minerais ariégeois et lombards (EDS, ICP-MS, INAA). Teneurs exprimées soit en %, soit en ppm. Zone hachurée : variation de composition des parois de la littérature. Carrés gris : minerais analysés dans ce travail	205
Figure IV.7 – Distribution en fréquence des $X_{ij}$ des données ariégeoises. Influence de la présence d'éléments en limite de détection dans le calcul de la moyenne. Tableau : quantification de la dispersion des $X_{ij}$ (intervalle compris entre le minimum et le maximum) en fonction des éléments qui interviennent dans la moyenne, pour les éléments Nd, Y, La, Ce, Sm, Eu	211
Figure IV.8 – Constance des $X_{ij}$ des éléments intervenant dans l'analyse multivariée pour les minerais et scories ariégeois. Losanges rouges : $X_{ij}$ pour lesquels les teneurs élémentaires sont en limite de détection	213
Figure IV.9 – Dispersion à $\pm \sigma$ des variables $X_{ij}$ des éléments intervenant dans l'analyse multivariée pour les minerais et scories ariégeois	215
Figure IV.10 – Principe de traitement des données brutes (concentrations élémentaires) mis en place dans ce travail pour l'application de l'analyse multivariée	216
Figure IV.11 – Classification hiérarchisée des variables $X_{ij}'$ obtenues sur les données de l'Ariège. Mise en évidence de l'influence du type d'échantillons sur la variation des $X_{ij}'$	220
Figure IV.12 – Classification hiérarchisée des variables $X_{ij}'$ obtenues sur les données de la Lombardie. Mise en évidence de l'influence du type d'échantillons sur la variation des $X_{ij}'$	224
Figure IV.13 – Classification hiérarchisée des variables $X_{ij}'$ obtenues sur les données de l'Ariège. Mise en évidence de l'influence de l'origine archéologique et géographique des échantillons sur la variation des $X_{ij}'$	228
Figure IV.14 – Classification hiérarchisée des variables $X_{ij}'$ obtenues sur les données de la Lombardie. Mise en évidence de l'influence de l'origine archéologique et géographique des échantillons sur la variation des $X_{ij}'$	230
Figure IV.15 – (Gauche) : Analyse discriminante linéaire appliquée aux $X_{ij}$ de l'Ariège et aux inclusions des produits d'origine ariégeoise. Projections du premier axe discriminant LD1. (Droite) : Représentation de la courbe de distribution cumulée des Proj. $X_{ES,Ariège}$ . Chaque point représente un échantillon. La « boîte » des BoxPlot représente les valeurs des Proj. $X_{OI}$ comprises entre le premier et troisième quartile, le trait intérieur la médiane et les barres verticales les valeurs extrêmes	236
Figure IV.16 – Deux exemples de projections du premier axe discriminant LD1 des $X_{ij}$ de l'espace sidérurgique et des inclusions de l'objet. Représentation détaillée du Box Plot et des distances médianes et quartiles au domaine des Proj. $X_{ES}$ . $D_{quart.}$ : distance du troisième quartile au domaine des Proj. $X_{ES}$ ; $D_{méd.}$ : distance de la médiane au domaine des Proj. $X_{ES}$	237
Figure IV.17 – Analyse discriminante des variables $X_{ij}$ obtenues sur les données des objets non ariégeois et celles définissant l'Ariège. Projections du premier axe discriminant LD1	240
Figure IV.18 – Analyse discriminante linéaire appliquée aux données de la Lombardie et à celles de l'échantillon SCHmet1. Projections du premier axe discriminant LD1	242



Figure IV.19 – Analyse discriminante des variables $X_{ij}$ obtenues sur les données des objets non lombards et celles définissant la Lombardie. Projections du premier axe discriminant LD1	243
Figure IV.20 – Graphique de compatibilité avec une origine ariégeoise en fonction des distances médiane et quartile des Proj. $X_{OI}$	247
Figure IV.21 – Graphique de compatibilité avec une origine lombarde en fonction des distances médiane et quartile des Proj. $X_{OI}$	248
Figure IV.22 – Analyse discriminante des variables $X_{ij}$ de l'Ariège, la Montagne Noire et des demi-produits du site de Castel-Minier. Aires colorées : domaines des Proj. $X_{ES,Ariège}$ et des Proj. $_{ES,MNNoire}$ . Croix noires : barycentres des projections de chaque classe	250
Figure IV.23 – Analyse discriminante des variables $X_{ij}$ de l'Ariège, des Alpes italiennes, de la Montagne Noire et des demi-produits du site de Castel-Minier. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)	251
Figure IV.24 – Analyse discriminante des variables $X_{ij}$ de l'Ariège, des Alpes italiennes, de la Montagne Noire et des demi-produits du site de Castel-Minier. Projections sur les plans discriminants (LD1, LD3) et (LD2, LD3)	252
Figure IV.25 – Analyse discriminante des variables $X_{ij}$ de l'Ariège, la Montagne Noire, la Lombardie, le Dauphiné et des échantillons Mimet et Loupe lorraine. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)	255
Figure IV.26 – Comparaison des teneurs des oxydes MnO et $P_2O_5$ dans les échantillons issus des espaces étudiés dans ce travail et ceux de la région du Pays de Bray	256
Figure IV.27 – Méthodologie générale basée sur l'approche multivariée mise en place dans ce travail	258

## Chapitre V - PROVENANCE DES MATÉRIAUX FERREUX. APPLICATIONS ARCHÉOLOGIQUES ET HISTORIQUES

Figure V.1 – Objets du site de Castel-Minier non directement associés à la chaîne opératoire de production	265
Figure V.2 – Comparaison des teneurs (moyennes pondérées) en MnO ( $MnO^*$ ) et $P_2O_5$ ( $P_2O_5^*$ ) des échantillons définissant la signature de l'Ariège et des objets des sites de Montréal-de-Sos et de Castel-Minier (EDS)	270
Figure V.3 – Comparaison des teneurs (moyennes pondérées) en MnO ( $MnO^*$ ) et $P_2O_5$ ( $P_2O_5^*$ ) des échantillons définissant la signature de l'Ariège et des objets des sites de Mirabat et de Sainte-Catherine (EDS)	271
Figure V.4 – Test de compatibilité avec une origine ariégeoise en fonction des distances médiane et quartile pour les objets du site de Castel-Minier. Le type d'objet est reporté sous la notation : A pour Anneau, Cl pour Clou, T pour Tige, P pour Pointerolle, E pour fer d'Equidé et ? pour non identifié	273
Figure V.5 – Rapport formé par les éléments Eu et Ce permettant de discriminer l'objet CM05-2-31 de l'espace de production ariégeois (INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS)	274
Figure V.6 – Test de compatibilité avec une origine ariégeoise en fonction des distances médiane et quartile pour les objets du site de Montréal-de-Sos. Le type d'objet a été reporté sous la notation : C pour Couteau, T pour fer de Trait, Cl pour Clou, P pour Plaque, et E pour fer d'Equidé	275
Figure V.7 – Rapports formés par les éléments Ce/Sm et La/Sm permettant de discriminer respectivement les objets MdS9297 et MdS29591 de l'espace de production ariégeois (INAA, ICP-MS, LA-ICP-MS)	276
Figure V.8 – Test de compatibilité avec une origine ariégeoise en fonction des distances médiane et quartile pour les clous du site de Mirabat	277
Figure V.9 – Test de compatibilité avec une origine ariégeoise en fonction des distances médiane et quartile pour les objets du site de Sainte Catherine	279
Figure V.10 – Classification hiérarchisée des $X_{ij}$ de l'Ariège et des objets pouvant être originaires de l'Ariège	281
Figure V.11 – Analyse discriminante des $X_{ij}$ des données de l'Ariège, l'Andorre, la Montagne Noire et des objets de compatibilité indéterminée avec l'Ariège. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)	284
Figure V.12 – Analyse discriminante des $X_{ij}$ des données de l'Ariège, l'Andorre, la Montagne Noire et des objets d'origine non ariégeoise. Projections sur le plan le plus discriminant (LD1, LD2)	287
Figure V.13 – Analyse discriminante des $X_{ij}$ des données de l'Ariège, l'Andorre, la Montagne Noire, la Lombardie et des deux couteaux de Montréal-de-Sos. Projections sur le plan le plus discriminant (LD1, LD2)	288

Figure V.14 – Discrimination des procédés pour les inclusions des goujons de la collégiale Saint-Etienne de Capestang (EDS)	290
Figure V.15 – Comparaison des teneurs (moyennes pondérées) en MnO (MnO*) et P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> *) des échantillons définissant la signature de l'Ariège et des fers de construction de la collégiale Saint-Etienne de Capestang (EDS)	291
Figure V.16 – Test de compatibilité avec une origine ariégeoise pour les fers de construction CAP1 et CAP3 en fonction des distances médiane et quartile	292
Figure V.17 – Localisation des bâtiments du Palais Vieux et du Palais Neuf dont les fers de construction ont été étudiés dans ce travail (plan de D. Repellin, A.C.M.H.)	293
Figure V.18 – Comparaison des teneurs (moyennes pondérées) en MnO (MnO*) et P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> *) dans les inclusions des fers de construction du Palais des Papes et les échantillons définissant les signatures des zones de production (1) ariégeoise, (2) lombarde, (3) de la Montagne Noire, (4) dauphinoise (EDS)	296
Figure V.19 – Analyse discriminante des X <sub>ij</sub> des fers du Palais des Papes d'Avignon. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2). Contour pointillés : mise en évidence de différents groupes de provenance	298
Figure V.20 – Analyse discriminante des X <sub>ij</sub> des fers du Palais des Papes d'Avignon. Projections sur les plans discriminants formés par les axes LD1, LD2, LD3 et LD4	299
Figure V.21 – Analyse discriminante des X <sub>ij</sub> des échantillons d'Ariège, de Lombardie, du Dauphiné, de la Montagne Noire, et des fers du groupe 1 du Palais des Papes d'Avignon. Projections sur le plan le plus discriminant (LD1, LD2)	301
Figure V.22 – Analyse discriminante des X <sub>ij</sub> des échantillons d'Ariège, de Lombardie, du Dauphiné, de la Montagne Noire, et des fers du groupe 2 du Palais des Papes d'Avignon. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)	302
Figure V.23 – Analyse discriminante des X <sub>ij</sub> des échantillons d'Ariège, de Lombardie, du Dauphiné, de la Montagne Noire, et du fer sel du Palais des Papes d'Avignon. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)	303
Figure V.24 – Analyse discriminante des X <sub>ij</sub> des échantillons d'Ariège, de Lombardie, du Dauphiné, de la Montagne Noire, et de l'échantillon GP3.4 du Grand Promenoir. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)	304
Figure V.25 – Analyse discriminante des X <sub>ij</sub> des échantillons d'Ariège, de Lombardie, du Dauphiné, de la Montagne Noire, et des échantillons de la tour des Latrines. Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2)	305
Figure V.26 – Test de compatibilité avec une origine ariégeoise pour les fers du groupe 4 du Palais des Papes en fonction des distances médiane et quartile	307
Figure V.27 – Mise en évidence de la constance des rapports des composés non réduits SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O/CaO et MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dans les inclusions des armures (EDS)	310
Figure V.28 – (Gauche) : Discrimination des procédés pour les inclusions des armures. (Droite) : Comparaison des teneurs absolues en oxydes de manganèse et de phosphore dans les inclusions des armures et des échantillons lombards (EDS)	312
Figure V.29 – Comparaison des compositions en éléments traces des inclusions des armures avec celles des minerais et scories de Lombardie (ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS, SR-μXRF confocale)	316
Figure V.30 – Distribution en fréquence des valeurs du rapport Sr/Y pour les échantillons lombards et les inclusions de l'armure W.C A180 (ICP-MS, INAA, SR-μXRF confocale)	318
Figure V.31 – Distribution en fréquence des valeurs du rapport Sr/Y pour les échantillons lombards et les inclusions de l'armure W.C A.73 (ICP-MS, INAA, SR-μXRF confocale)	319
Figure V.32 – Comparaison des rapports d'éléments traces définissant la Lombardie avec ceux des inclusions de l'armure W.C A.235 (ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS). Trait rouge pointillés : valeur moyenne des rapports définissant la Lombardie	320
Figure V.33 – Comparaison des rapports d'éléments traces définissant la Lombardie avec ceux des inclusions de l'armure W.C A.144 (ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS)	321
Figure V.34 – Comparaison des rapports d'éléments traces définissant la Lombardie avec ceux des inclusions de l'armure W.C A.143 (ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS)	322

## Chapitre VI - CIRCULATION ET FOURNITURE DES MATÉRIAUX FERREUX. BILAN ET PERSPECTIVES

Figure VI.1 – Mise en évidence par analyse discriminante des provenances diverses pour les clous d'origine non ariégeoise retrouvés sur les sites castraux de consommation du Couserans.

<i>Projections sur le plan discriminant (LD1, LD2). Contour pointillés : groupe homogène de signatures chimiques</i>	329
<i>Figure VI.2 – Analyse discriminante des données des clous d’origine non ariégeoise retrouvés sur les sites castraux de consommation du Couserans. Projections sur les plans formés par les axes LD1, LD2, LD3, LD4</i>	330
<i>Figure VI.4 – Autres hypothèses de provenance pour les objets d’origine non ariégeoise retrouvés dans le Vicdessos et le Couserans. Bassins sidérurgiques avoisinants l’espace ariégeois</i>	338
<i>Figure VI.5 – Rapport entre le % de carbone pondéré et la proportion des zones aciérées dans les faces polies des fers de construction de la cathédrale d’Auxerre (M. L’Héritier)</i>	340
<i>Figure VI.6 – Rapport entre le % de carbone pondéré et la proportion des zones aciérées dans les faces polies des échantillons mis au jour en Ariège et des fers de construction de la collégiale St-Etienne de Capestang. « Ariège » : objets d’origine ariégeoise ; « Autre » : objets d’origine non ariégeoise ; « Indéterminé » : objets d’origine ariégeoise non confirmée</i>	341
<i>Figure VI.7 – Histogramme empilé de répartition du type d’alliage ferreux en fonction de la provenance du matériau (« Ariège », « Autre »)</i>	342
<i>Figure VI.8 – Carte de l’approvisionnement en fer mis en évidence dans ce travail pour quatre chantiers du Palais des Papes d’Avignon (Galerie du Conclave, Tour de Trouillas, Grand Promenoir, Tour des Latrines)</i>	348

# Table des tableaux

## Chapitre I - PROBLÉMATIQUE ARCHÉOMÉTRIQUE

Tableau I.1 – Typologie chimico-minéralogique des déchets de réduction de la filière directe	31
Tableau I.2 – Exemples de la contribution des différents composés de la charge à la formation de 100g de scorie pour le procédé direct (Crew, 2000)	34
Tableau I.3 – Ensemble de données associées à l'analyse en composantes principales de la figure I.24. Analyses chimiques réalisées sur des poteries romaines (Tubb et al., 1980)	73
Tableau I.4 – Exemples de compositions de minerais ariégeois retrouvés à Rancié, Auzat et Riverenert (base PalSid)	85
Tableau I.5 – Classification des principaux minerais de fer des mines de Rancié, du Massif du Canigou et de la Montagne Noire (Mussy, 1868 ; Tollon, 1964 ; Mangin, 2004)	90
Tableau I.6 – Exemples de compositions de minerais lombards (Piazza-lunga) (Tizzoni, C.C., 2000)	91

## Chapitre II - TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES, PROTOCOLES ANALYTIQUES

Tableau II.1 – Bilan des éléments analysés avec les limites de détection (ppm) pour les minerais et les scories	108
Tableau II.2 – Tableau récapitulatif des isotopes des éléments dosés par LA-ICP-MS	116

## Chapitre III - DESCRIPTION ET CARACTÉRISATION DU MATÉRIEL D'ÉTUDE

Tableau III.1 – Phases identifiées dans les minerais géologiques du Mont Rancié (DRX)	151
Tableau III.2 – Phases identifiées dans les minerais archéologiques mis au jour sur le site de Castel-Minier (DRX)	156
Tableau III.3 – Échantillons de référence issus de la réduction expérimentale XP07	171
Tableau III.4 – Phases identifiées dans les minerais prélevés en Lombardie (DRX)	177

## Chapitre IV - COMPATIBILITÉ DE PROVENANCE AVEC LES ESPACES SIDÉRURGIQUES LOMBARDE ET ARIÉGIOIS. MISE EN PLACE D'UNE MÉTHODOLOGIE BASÉE SUR L'APPROCHE MULTIVARIÉE

Tableau IV.1 – Bilan du comportement des éléments analysés lors de l'expérimentation XP07 comparé à celui observé par Desauty (2008) (XP03, XP05, XP09)	199
Tableau IV.2 – Éléments analysés dans cette étude susceptibles de caractériser la signature chimique d'un espace sidérurgique par une constance des rapports	201
Tableau IV.3 – Critères de détectabilité pour chaque élément sur l'ensemble des données des échantillons ariégeois et lombards (minerais et scories)	210
Tableau IV.4 – Bilan des éléments qui interviennent dans l'analyse multivariée. Zone grisée : éléments qui n'interviennent pas dans l'expression de la moyenne	212
Tableau IV.5 – Teneurs des éléments sélectionnés pour l'approche multivariée associées aux échantillons appartenant aux groupes de minerais les plus éloignés par rapport au groupe principal pour l'Ariège. Teneurs exprimées en ppm	222
Tableau IV.6 – Teneurs des éléments sélectionnés pour l'approche multivariée associées aux échantillons appartenant aux groupes les plus éloignés pour la Lombardie. Teneurs exprimées en ppm	225
Tableau IV.7 – Distance du troisième quartile et de la médiane des $Proj.X_{OI}$ au domaine des $Proj.X_{ES,Ariège}$ sur l'axe le plus discriminant pour des objets d'origine ariégeoise. Valeur négative : incluse dans le domaine $Proj.X_{ES,Ariège}$ ; valeur positive : en dehors du domaine $Proj.X_{ES,Ariège}$	238
Tableau IV.8 – Distance du troisième quartile et de la médiane des $Proj.X_{Objet}$ au domaine des $Proj.X_{ES,Ariège}$ sur l'axe le plus discriminant pour des objets d'origine non ariégeoise	241

Tableau IV.9 – Distance du premier quartile et de la médiane des $Proj.X_{OI}$ au domaine des $Proj.X_{ES.Lombardie}$ sur l'axe le plus discriminant pour des objets d'origine non lombarde	244
Tableau IV.10 – Les trois principaux domaines de compatibilité d'un objet d'origine inconnue avec une provenance des espaces sidérurgiques ariégeois et lombard définis en fonction des distances médiane et quartile	246

## Chapitre V - PROVENANCE DES MATÉRIAUX FERREUX. APPLICATIONS ARCHÉOLOGIQUES ET HISTORIQUES

Tableau V.1 – Corpus du mobilier ferreux du site de Montréal-de-Sos étudié dans ce travail (d'après N. Portet, Le mobilier de Montréal-de-Sos, rapport 2007)	266
Tableau V.2 – Description du corpus des clous du château de Mirabat étudiés dans ce travail	268
Tableau V.3 – Corpus des clous du château de Sainte Catherine étudiés dans ce travail	268
Tableau V.4 – Distances de la médiane et du troisième quartile des $Proj.X_{OI}$ au domaine des $Proj.X_{ES.Ariège}$ sur l'axe LD1 pour les objets du site de Castel-Minier	272
Tableau V.5 – Distances de la médiane et du troisième quartile des $Proj.X_{OI}$ au domaine des $Proj.X_{ES.Ariège}$ sur l'axe LD1 pour les objets du site de Montréal-de-Sos	275
Tableau V.6 – Distances de la médiane et du troisième quartile des $Proj.X_{OI}$ au domaine des $Proj.X_{ES.Ariège}$ sur l'axe LD1 pour les objets du site de Mirabat	277
Tableau V.7 – Distances de la médiane et du troisième quartile des $Proj.X_{OI}$ au domaine des $Proj.X_{ES.Ariège}$ sur l'axe LD1 pour les objets du site de Sainte-Catherine	278
Tableau V.8 – Description du corpus des fers de construction de la collégiale St Etienne de Capeatang	289
Tableau V.9 – Distances de la médiane et du troisième quartile des $Proj.X_{OI}$ au domaine des $Proj.X_{ES.Ariège}$ sur l'axe LD1 pour CAPI et CAP3	291
Tableau V.10 – Description du corpus des fers du Palais des Papes	294
Tableau V.11 – Distances de la médiane et du troisième quartile des $Proj.X_{OI}$ au domaine des $Proj.X_{ES.Ariège}$ sur l'axe LD1 pour les échantillons du groupe 4 du Palais des Papes	306
Tableau V.12 – Corpus des armures de la Wallace Collection étudiées dans ce travail	308

## Chapitre VI - CIRCULATION ET FOURNITURE DES MATÉRIAUX FERREUX. BILAN ET PERSPECTIVES

Tableau VI.1 – Récapitulatif des indices de provenance pour les objets mis au jour en Ariège	327
Tableau VI.2 – Récapitulatif des indices de provenance pour les fers de construction directs de la collégiale Saint-Etienne de Capeatang	335
Tableau VI.3 – Typologie métallographique pour les produits issus de la métallurgie directe (Pagès, 2009)	340
Tableau VI.4 – Récapitulatif des indices de provenance pour les fers de construction du Palais des Papes d'Avignon issus de la Galerie du Conclave, la tour de Trouillas, le Grand Promenoir et la tour des Latrines. Encadrés : mise en évidence d'une origine vraisemblablement commune	345
Tableau VI.5 – Tableau bilan des indices de compatibilité avec une origine lombarde pour les armures. Case grisée : étude qui n'a pu être effectuée dans ce travail	349

# UNIVERSITÉ TECHNOLOGIE BELFORT-MONTBELIARD

## Doctorat

Sciences Physiques pour l'Ingénieur et Microtechniques

**Stéphanie Leroy**

**CIRCULATION AU MOYEN AGE DES MATERIAUX FERREUX  
ISSUS DES PYRENEES ARIEGEOISES ET DE LA LOMBARDIE.  
APPORT DU COUPLAGE DES ANALYSES EN ELEMENTS  
TRACES ET MULTIVARIEES**

## ANNEXES

Thèse soutenue publiquement le 7 avril 2010

### Membres du Jury :

M. PHILIBERT Jean  
M. DILLMANN Philippe  
M. BERTRAND Loïc  
M. FLUZIN Philippe  
M. BEZIAT Didier  
M. GUILLOT Ivan  
M. REHREN Thilo  
Mme VERNA Catherine

Professeur émérite, Université Paris 11, Président  
Chercheur CNRS, IRAMAT, Directeur de thèse  
Chercheur, Synchrotron SOLEIL, Co-directeur de thèse  
Directeur de Recherche CNRS, IRAMAT, Co-directeur de thèse  
Professeur, Université Toulouse 3, Rapporteur  
Professeur, Université Paris 12, Rapporteur  
Professeur, University College London (G.-B.), Examineur  
Professeur, Université de Paris 8, Examineur



LMC  
Laboratoire de Métallurgie et Culture





# Annexes

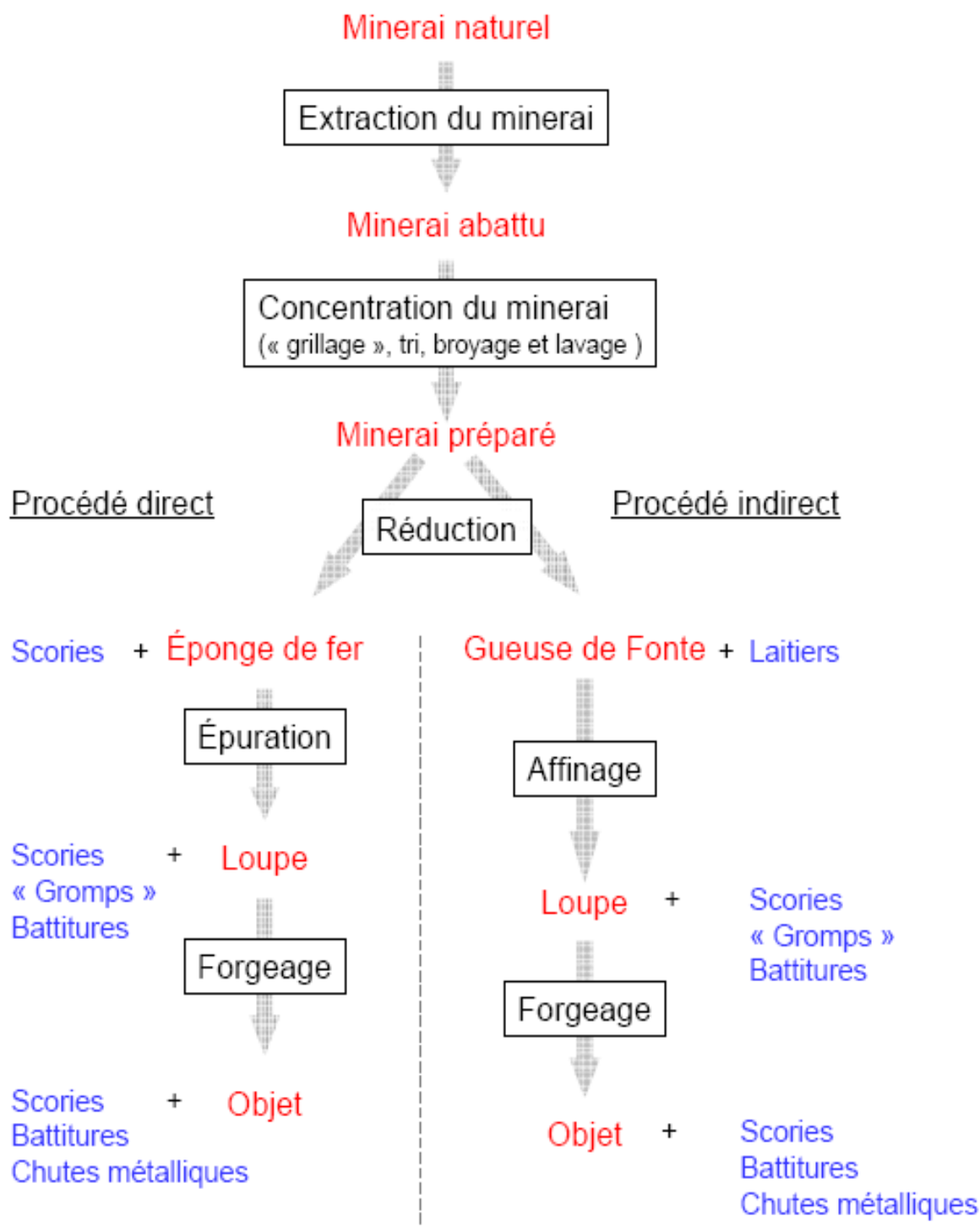
<b>Annexe A</b>	Schéma descriptif des chaînes opératoires directe et indirecte (tiré de Desaulty, 2008)	3
<b>Annexe B</b>	Description de la production de la filière directe et notions de « qualité »	5
<b>Annexes C</b>	Plans de fouille et localisation des zones de prélèvements	9
<b>Annexe D</b>	Application de l'analyse discriminante aux données de l'Ariège et à celles d'échantillons d'origine ariégeoise et non ariégeoise ; comparaison des distances médiane et quartile sur l'axe discriminant LD1	19
<b>Annexe E</b>	Application de l'analyse discriminante aux données de l'Andorre ; compatibilité de la signature chimique avec l'espace sidérurgique andorran	23
<b>Annexes F</b>	Distribution sur l'axe discriminant LD1 des projections des observations associées aux objets d'origine inconnue et aux échantillons définissant l'Ariège ou la Lombardie	27
<b>Annexe G</b>	Résultats de l'analyse discriminante de deux classes de données. Coefficients de la fonction discriminante canonique associée à l'axe LD1	41
<b>Annexes H</b>	Analyse discriminante des $X_{ij}$ des objets MdS29421, MIR9 et MIR11 d'origine à identifier et des échantillons définissant l'Ariège, la Montagne Noire et l'Andorre. Projections sur les plans discriminants formés par les axes LD1, LD2, LD3	49
<b>Annexes I</b>	Analyse discriminante des $X_{ij}$ des fers du Palais des Papes d'Avignon d'origine à identifier et des échantillons définissant l'Ariège, la Montagne Noire, le Dauphiné et la Lombardie. Projections sur les plans discriminants formés par les axes LD1, LD2, LD3, LD4	53
<b>Annexe J</b>	Commerce du minerai et des produits sidérurgiques fin XIV <sup>e</sup> – milieu XV <sup>e</sup> siècle (Verna, 2001)	65
<b>Annexe K</b>	Analyses ICP-MS réalisées au Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie	67
<b>Annexe L</b>	Etude de la provenance d'objets retrouvés à Milan et en Piémont	69
<b>Annexe M</b>	Etude de la provenance de fers de construction de la cathédrale d'Amiens	75



<b>Annexes N</b>	Comparaisons des rapports d'éléments majeurs ( $\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3/\%_{\text{mass}}\text{SiO}_2, \%_{\text{mass}}\text{K}_2\text{O}/\%_{\text{mass}}\text{CaO}, \%_{\text{mass}}\text{MgO}/\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dans les objets et les échantillons issus des espaces ariégeois et lombard	79
<b>Annexes O</b>	Observations macroscopiques et microscopiques sur des scories de réduction de Castel-Minier. Analyses des phases de composition	93
<b>Annexes P</b>	Observations métallographiques du corpus d'objets	105
<b>Annexe Q</b>	Corpus des objets du site de Montréal-de-Sos étudiés dans ce travail	147
<b>Annexe R</b>	Liste des échantillons d'origine connue collectés et étudiés dans ce travail (minerais, scories, objets)	153
<b>Annexe S</b>	Article : Protocole de minéralisation par attaque acide $\text{NH}_4\text{F}$ pour les analyses ICP-MS (Talanta (77) 445-450, 2008)	165
<b>Annexe T</b>	Short English version	181

## Annexe A

SCHÉMA DESCRIPTIF DES CHAÎNES OPÉRATOIRES DIRECTE ET INDIRECTE  
(TIRÉ DE DESAULTY, 2008)





## Annexe B

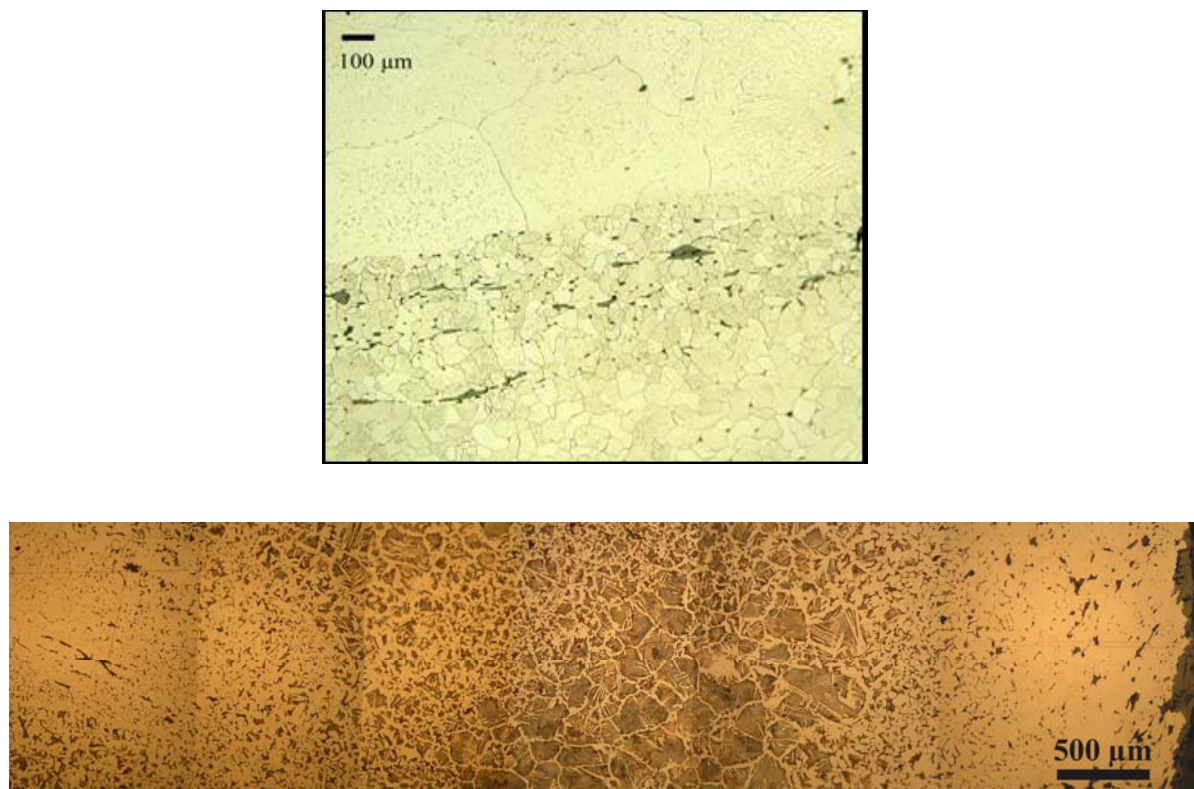
### DESCRIPTION DE LA PRODUCTION DE LA FILIÈRE DIRECTE ET NOTIONS DE « QUALITÉ »

La réduction directe ayant lieu à une température inférieure à celle de la fusion du fer, le produit de la réduction est une éponge plus ou moins carburée de structure très hétérogène. Différentes catégories d'alliage ferreux peuvent être mises en évidence en fonction de la teneur en carbone dans le métal. Le fer doux contient moins de 0,02% de carbone, l'acier contient jusqu'à 2% de carbone, la fonte contient de 2% à 7% de carbone (Fluzin *et al.*, 2000). Pour le procédé direct, les teneurs en carbone n'excèdent généralement pas 1,2 à 1,4%. Cependant, de la fonte pouvait également être produite sur les sites de bas fourneau. Des exemples archéologiques montrent ainsi l'obtention accidentelle de fonte pour la filière directe (Pelet, 1993 ; Yalcin & Hauptmann, 1995). Dans d'autres cas, il pourrait s'agir d'une action délibérée. Par exemple, en Italie, des blocs de fonte blanche qui ont été décarburés ont été mis au jour à Ponte di Val Gabbia aux V<sup>e</sup>-VI<sup>e</sup> siècles (Fluzin ; 1998).

Du fait de la spécificité de leur mode d'élaboration<sup>1</sup>, les matériaux ferreux archéologiques présentent un certain nombre d'hétérogénéités de composition et de structure, liées à la distribution de certains éléments et des inclusions dans le matériau. Par exemple, la taille des grains, les teneurs en carbone et les microstructures (structure de widmanstätten, perlite lamellaire...) peuvent être très variées (Figure B.1).

---

<sup>1</sup> Variabilité des conditions thermodynamiques locales dans les foyers anciens et des traitements de mise en forme à haute température.



**Figure B.1 – Mise en évidence des hétérogénéités des matériaux ferreux anciens (attaque Nital). (Haut) taille des grains (Dillmann, 2006). (Bas) microteneur en carbone (L'Héritier, 2007)**

Ces hétérogénéités entraînent l'obtention de matériaux aux comportements mécaniques, à haute et température ambiante, qui diffèrent.

En fonction de la teneur variable de carbone dans le matériau, différents aciers sont mis en évidence. En ce sens, différentes qualités<sup>2</sup> de matériaux sont mentionnées dans les sources écrites dès le XIII<sup>e</sup> siècle et sont reconnues par les forgerons et les marchands sur les marchés. Certaines qualités seront recherchées pour une utilisation particulière, tandis que d'autres seront évitées par les acheteurs.

Verna (2000) fait référence à des sources qui donnent une idée de la diffusion et de l'emploi de matériaux dénommés de manière spécifique dans les Pyrénées. Par exemple, le fer du Minervois serait désigné comme « trop mou », tandis que celui du Comminges comme « trop dur ». En Ariège, la production des moulins était principalement du fer sous différentes formes : en barre ronde, des barres de fer plates, des tiges, des verges en fer, des morceaux, des ébauches, mais aussi du fer en plaque. Davantage que la forme, il existe surtout des qualités différentes de fers fabriquées dans les moulins. C. Verna rend compte de diverses appellations dans les sources: fer « fort », fer doux, fer *cédat*<sup>3</sup>. Le fer « fort » et le fer *cédat* sont davantage

<sup>2</sup> Il faut prendre ici cette notion de « qualité » au sens descriptif. Elle n'émet en aucun cas de jugement de valeur.

<sup>3</sup> Verna (2001), p.220.

carburés que le fer doux, le fer « fort » étant le plus carburé des trois. Les désignations de fer « fort » et fer *cédat* sont les plus fréquentes sur les marchés. Le fer « fort » y est vendu beaucoup plus cher que les autres fers.

L'une des caractéristiques du Vicdessos est de produire des barres de fer grossièrement martelées, les *merlaria*, qui ont pour caractéristique essentielle de rassembler différentes qualités de métal en fonction du degré de carburation. De ce produit hétérogène, de l'acier naturel pouvait être extrait. Verna (2001) décrit que les hommes, à cette époque, reconnaissaient dans les gisements de Vicdessos, un minerai qui donnait de l'acier naturel en réduction directe. Ils désignaient les mines de haute Ariège comme de « véritables montaignes » de fer et qualifiaient leur minerai de *mineriis de ferro calybe vel axero*<sup>4</sup>.

Au XIV<sup>e</sup> siècle, la compagnie Datini exportait de Brescia des aciers Lombards. Braunstein (2001) décrit, à partir de lettres de correspondants du marchand Datini, de nombreuses qualités d'acier désignées par des marques figurées. Une liste de dix sept variétés provenant du Valcamonica, quinze du Valtrompia et douze à travers les lettres de Brescia (« balestro », « campana », « gallo », etc.) peut être, à titre d'exemple, établie. Philippe Braunstein rapporte que le minerai d'origine, la qualité du charbon de bois, et le savoir-faire du maître, par son travail<sup>5</sup>, permettront d'obtenir un acier de plus ou moins bonne qualité.

---

<sup>4</sup> Cf. Verna (2001) p.65.

<sup>5</sup> Le choix des morceaux de la loupe, le martelage au feu, la trempe...



## **Annexes C**

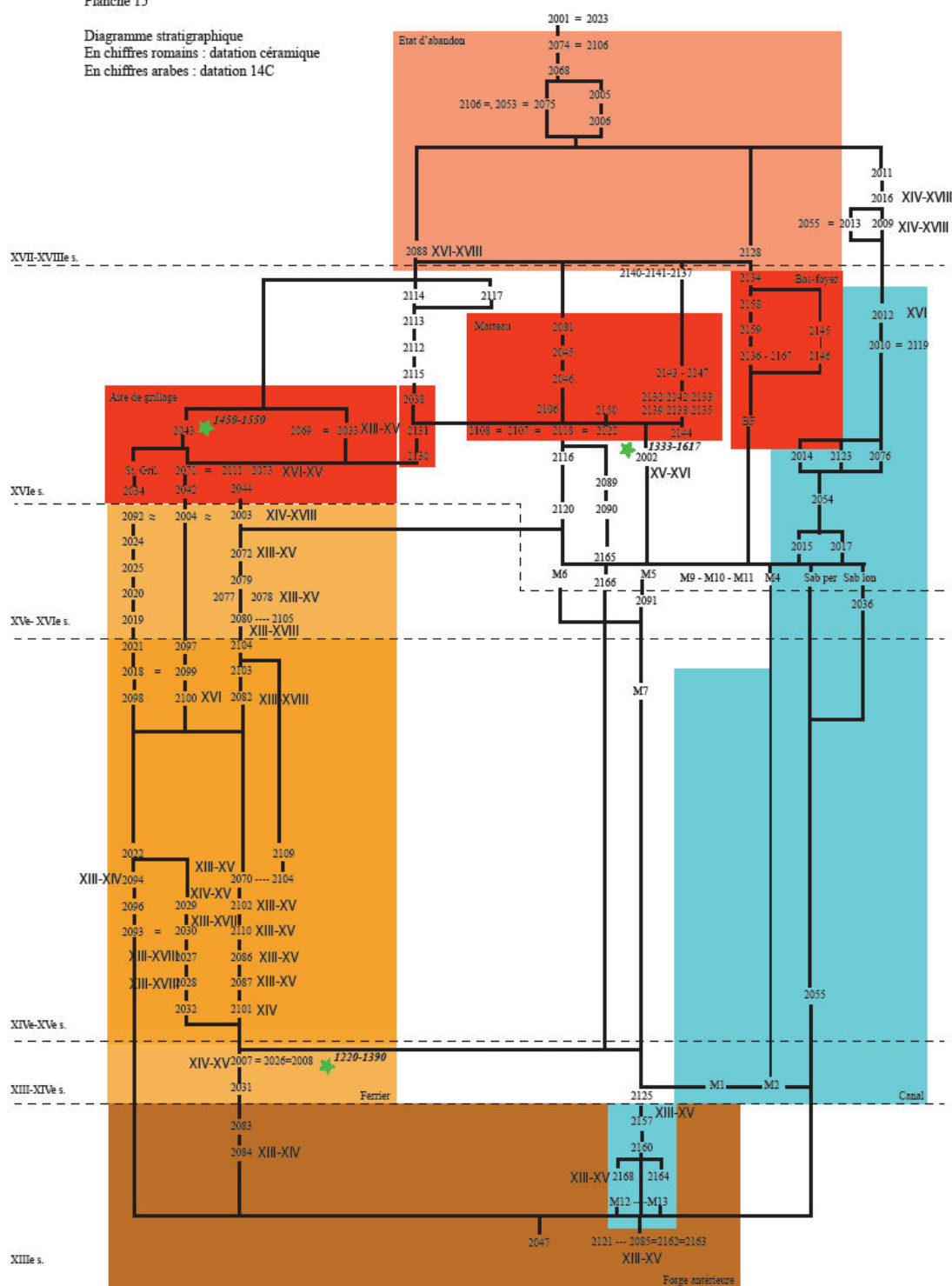
### **PLANS DE FOUILLE ET LOCALISATION DES ZONES DE PRÉLÈVEMENTS**





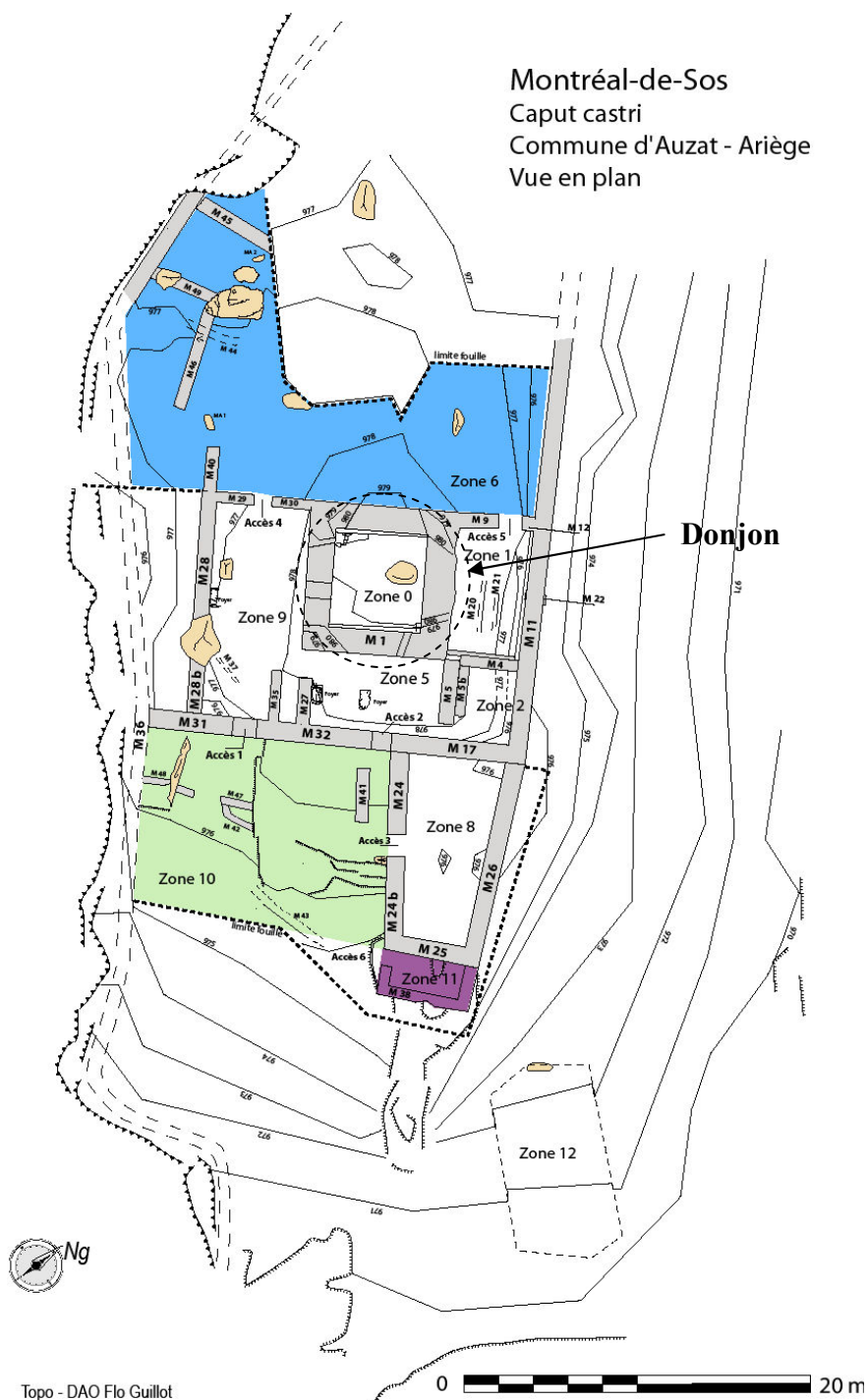


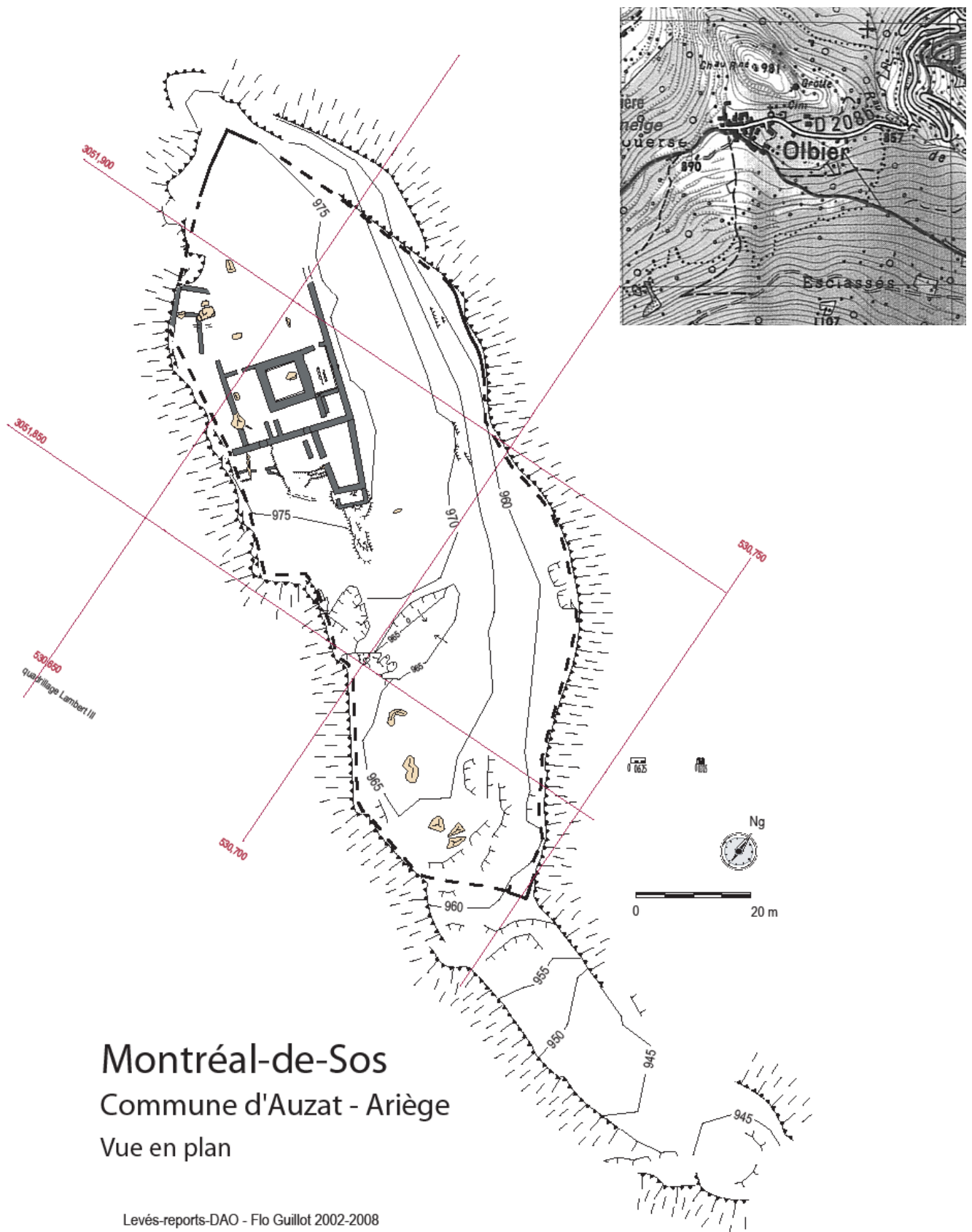
Diagramme stratigraphique  
En chiffres romains : datation céramique  
En chiffres arabes : datation 14C



### Annexe C.3 - PLAN DE FOUILLE DU SITE DE MONTRÉAL-DE-SOS. PRÉLÈVEMENTS DES OBJETS FERREUX ET DESCRIPTION DES ZONES DE PRÉLÈVEMENTS (D'APRÈS GUILLOT, 2008)

Le mobilier ferreux étudié a été mis au jour à différents endroits du site : en zone 6 (face nord-ouest du donjon), en zone 10-11 pour le fer d'équidé (face sud-ouest du donjon) et au niveau du donjon (nord-est et coin-est) pour les couteaux (figure ci-dessous).





---

DESCRIPTION DES ZONES DU DONJON DU SITE DE MONTRÉAL-DE-SOS**♦ Zones du donjon :**

**Zone 0** : centre du donjon, non fouillé en 2006 ; sondage en 2001.

**Zone 1** : face nord-est externe du donjon. Fouillée en 2005 + opérations 2003 et 2004. Cet espace est limité entre plusieurs murs (du donjon M1, de l'enceinte interne M11bis doublant M11, de l'accès à la plate-forme nord-est (=zone 1), M9 et M12, le mur 4)

**Zone 2** : coin est externe du donjon, fouillé en 2005 et en 2004/2003.

**Zone 5** : face sud-est externe du donjon. Fouillée en 2005 et en 2006.

**Zone 6** : face nord-ouest et coin ouest externes du donjon. Fouillée en partie en 2005. En 2006, seule l'U.S. de destruction a été fouillée sur cette face qui a fait l'objet de recherches en 2007. Cet espace est limité par les murs 9 et 12 qui limitent la zone 6 de la zone 1, le mur 11 (enceinte interne), le mur 1 du donjon -son coin ouest et sa face nord-ouest- (zone 6 à l'extérieur du donjon), une berme artificielle talutée et servant de limite à la fouille actuellement. La zone 6 devra donc être élargie et une limite artificielle avec les fouilles des sondages le long du mur d'enceinte qui ont eu lieu en 2002 et 2004.

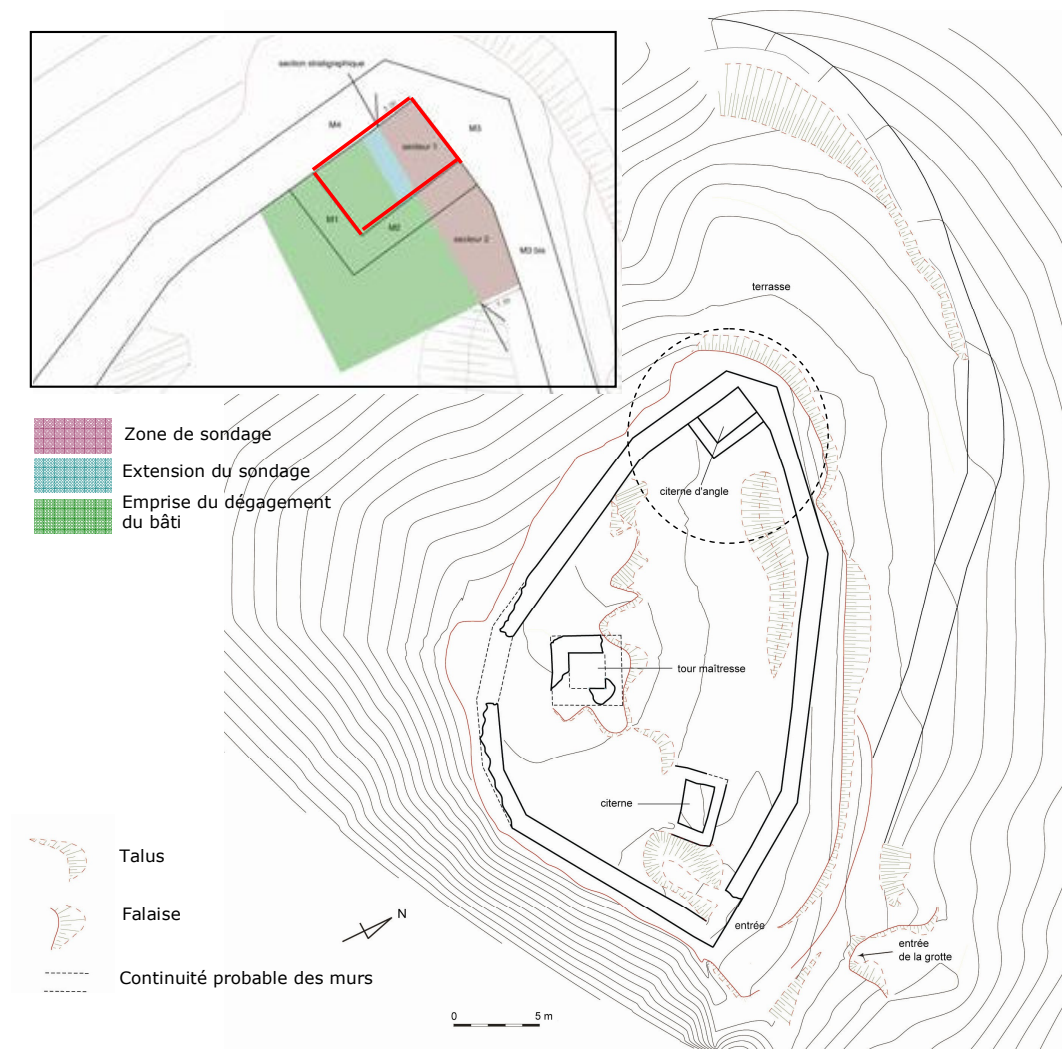
**Zone 3** : sondages le long du mur d'enceinte interne (M 11). Sondages réalisés en 2002 et 2004, regroupés car coalescents. Ils jonctionnent sur leur face sud-est avec la zone 6, qui forme donc le même groupe.

**Zone 8** : bâtiment sous-jacent au donjon, face sud-est. Cette zone est limitrophe des zones 5 et 2, donc limitée par les murs 17, 17 bis, puis 24, 25 et 26. Cet espace a été entièrement fouillé en 2006.

**Zone 9** : face sud-ouest du donjon.

**Zone 10** : secteur lié à l'accès des zones 8, 5 et 9. Non fouillé en 2006.

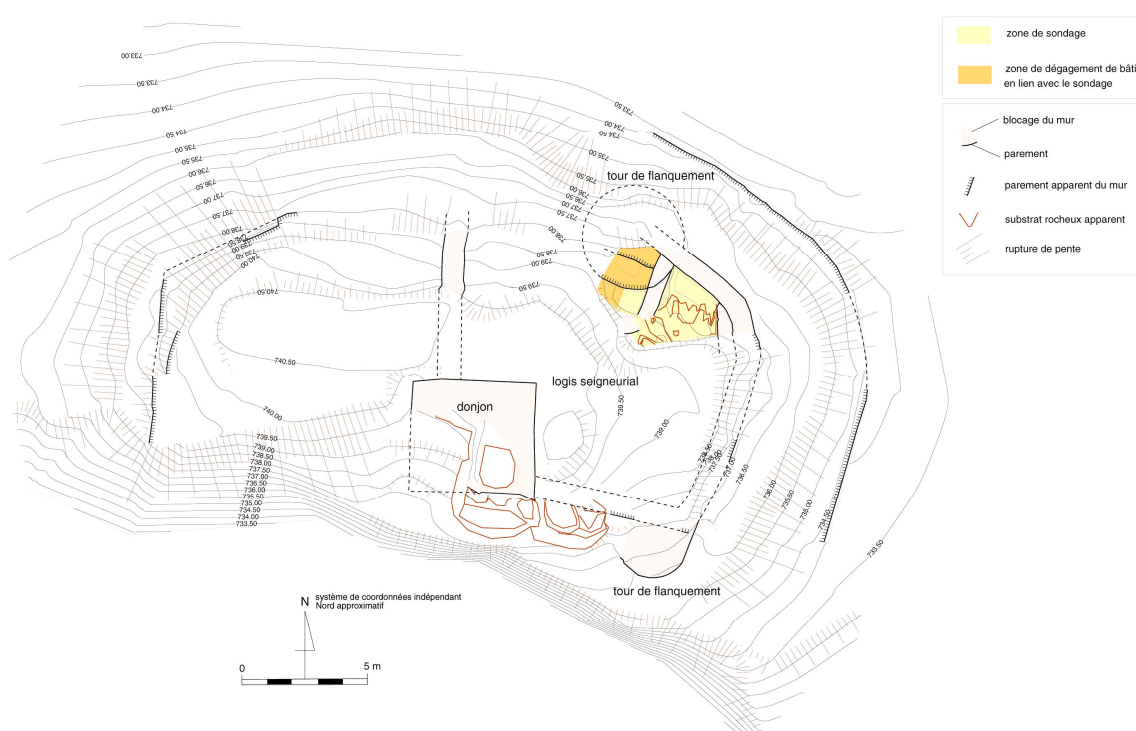
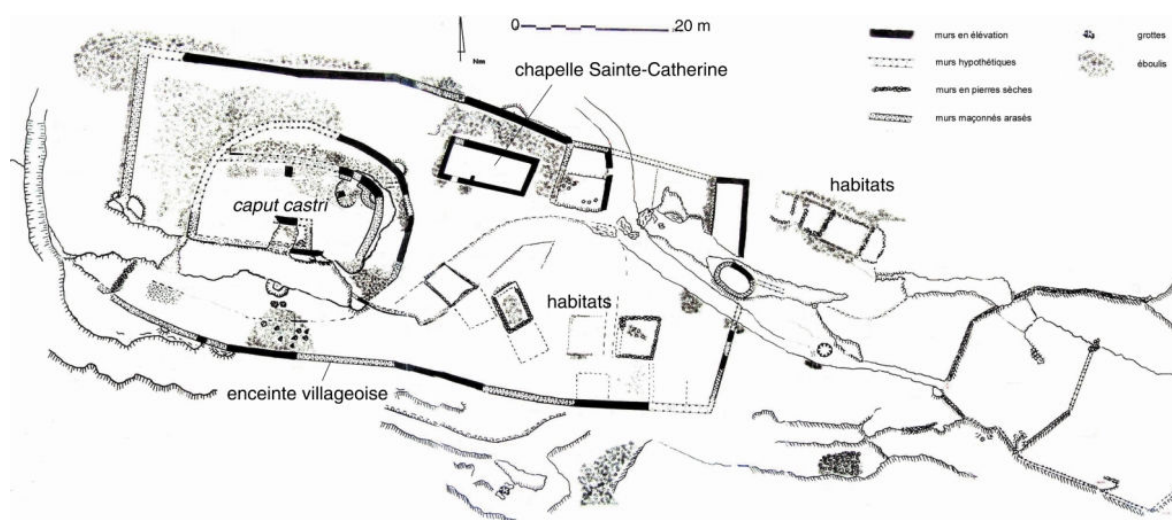
## Annexe C.4 - PLAN DE FOUILLE DU SITE DE MIRABAT. PRÉLÈVEMENTS DES OBJETS FERREUX ÉTUDIÉS DANS CE TRAVAIL



*Plan du site du château de Mirabat. Localisation des prélèvements des clous étudiés (citerne d'angle) (dessin T.Lasnier)*



## Annexe C.5 - PLAN DE FOUILLE DU SITE DE SAINTE-CATHERINE. PRÉLÈVEMENTS DES OBJETS FERREUX (D'APRÈS P.ROUCH ET T.LASNIER)







## Annexe D

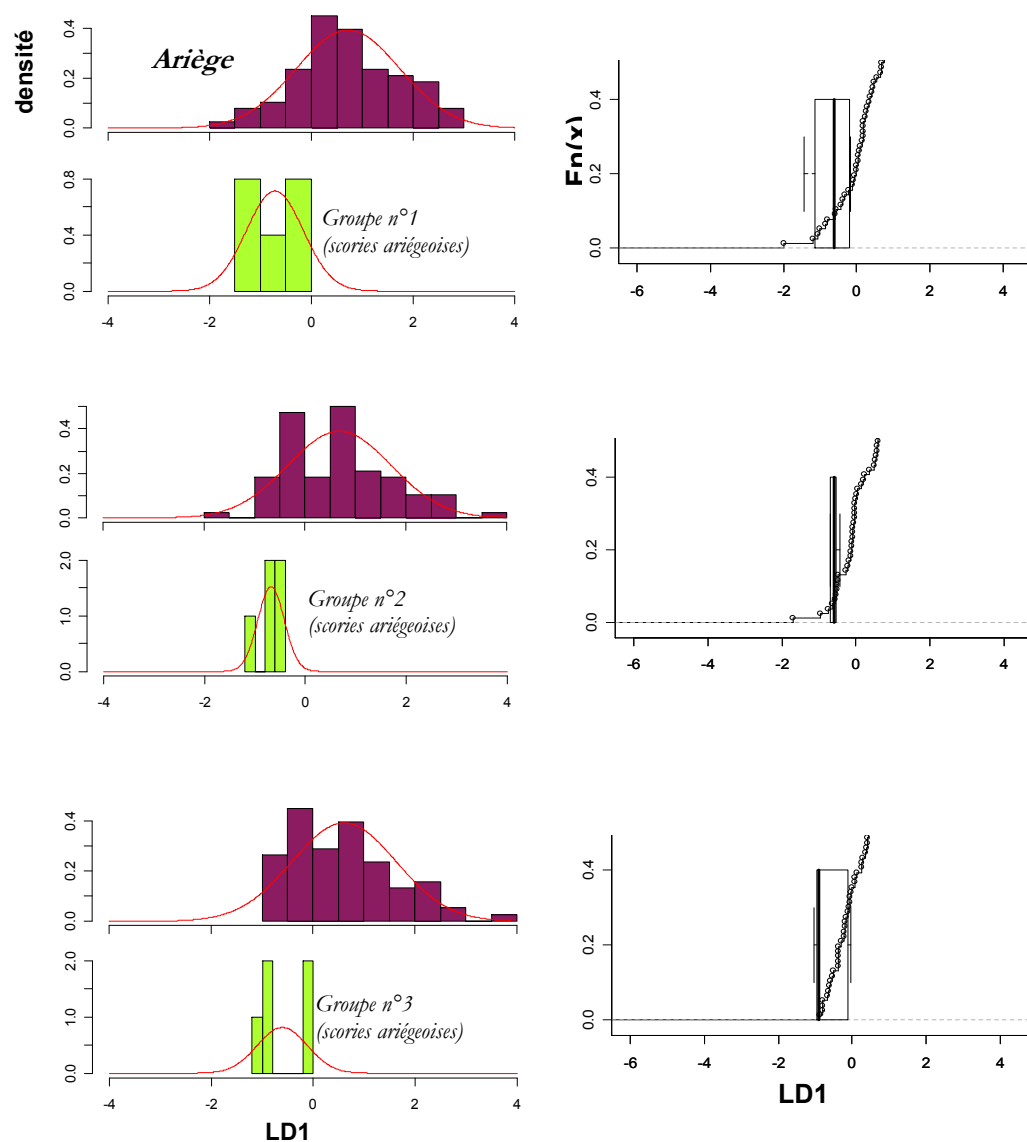
APPLICATION DE L'ANALYSE DISCRIMINANTE AUX DONNÉES DE L'ARIÈGE ET À CELLES D'ÉCHANTILLONS D'ORIGINE ARIÉGEOISE ET NON ARIÉGEOISE ;  
COMPARAISON DES DISTANCES MÉDIANE ET QUARTILE SUR L'AXE DISCRIMINANT LD1

Afin de mettre en évidence le fait que des échantillons d'origine ariégeoise ne se séparent pas aussi distinctement du corpus ariégeois que les échantillons d'une origine non ariégeoise, nous avons comparé en suivant la même approche que celle développée dans le Chapitre IV, le corpus ariégeois à des groupes de scories extraites de ce corpus mais aussi à des scories et des minerais non originaires de l'Ariège (lombards et dauphinois) (Tableau D.1). Ces groupes ont été formés de manière aléatoire. Les résultats des projections de l'analyse discriminante sont présentés dans la Figure D.2 pour les groupes de scories ariégeoises (Groupe n°1, 2, 3 -scories ariégeoises-) et la Figure D.3 pour les groupes d'échantillons non ariégeois (Groupe n°1, 2, 3 -scories et minerais lombards- ; et Groupe n°1-scories et minerais dauphinois-). Les valeurs des distances médiane et quartile sont consignées dans le Tableau D.2.

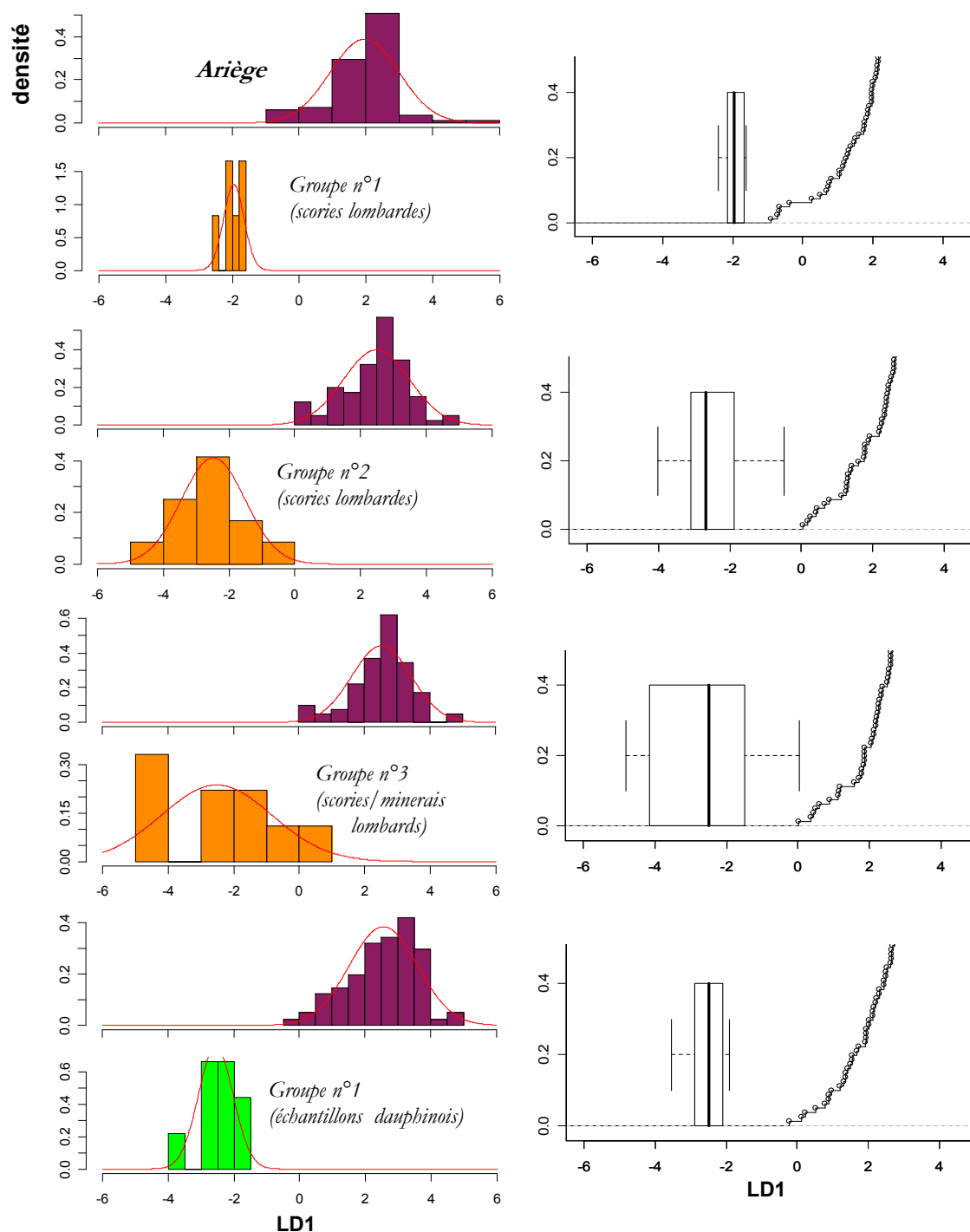
**Tableau D.1 – Composition des groupes de scories et minerais issus de l'Ariège, la Lombardie et le Dauphiné**

Scories ariégeoises			Scories et minerais lombards			Scories et minerais dauphinois
Groupe n°1	Groupe n°2	Groupe n°3	Groupe n°1	Groupe n°2	Groupe n°3	Groupe n°1
CM06-2002/1	CM06-2014/1	CM06-2018/1	SCH08/1	SCH07/1	SCH min Hab/M1	PEL 87 006
CM06-1004/1	CM06-2002/2	CM07-2099/1	SCH08/2	SCH03/1	SCH MINES /M2 GAF1/1 GAF1 GAF1 TIZ 002 TIZ 003 TIZ 004 TIZ 005 TIZ 006 TIZ 007	PEL 87 007
SCCM2	CM06-2018/2	CM07-2088/1	SCH04/1	SCH02/1		PEL 87 008
CM06-1004/2	CM06-2020/2	CM07-2026/1	SCH01/1	SCH02/2		PEL 87 001
CM06-2020/1	CM06-1004/3	CM06-2004/1	SCH06/1	SCH03/2		PEL 87 002
			SCH06/2	SCH05/1		PEL 87 003
				TIZ 002		PEL 87 006
				TIZ 003		PEL 87 007
				TIZ 004	ST1/M1	PEL 87 008
				TIZ 005	ST4/M1	PEL 87 001
				TIZ 006		
				TIZ 007		

La lecture des résultats confirme que les distances (médiane et quartile) obtenues pour les scories de l'espace ariégeois sont, systématiquement, significativement plus faibles que pour des minerais et scories d'autre provenance.



**Figure D.2 – Analyse discriminante linéaire appliquée aux données des groupes de scories ariégeoises et à celles du corpus définissant l'Ariège. Projections du premier axe discriminant LD<sub>1</sub>**



**Figure D.3 – Analyse discriminante linéaire appliquée aux données des groupes de minerais et scories non ariégeois (lombards et dauphinois) et à celles du corpus définissant l'Ariège. Projections du premier axe discriminant LD<sub>1</sub>**

**Tableau D.2 – Distance de la médiane et du 3<sup>ème</sup> quartile des projections des différents groupes de scories et minerais au domaine des Proj. $X_{ES,Ariège}$  (sur l'axe le plus discriminant)**

Groupe de scories extraites du corpus ariégeois	Groupe n°1	Groupe n°2	Groupe n°3
$\mathcal{D}_{méd.}$	-1,36	-1,08	0,03
$\mathcal{D}_{quart.}$	-1,79	-1,14	-0,76

Groupe de minerais et scories extraits des corpus lombard et dauphinois	Groupe n°1 (Lombardie)	Groupe n°2 (Lombardie)	Groupe n°3 (Lombardie)	Groupe n°1 (Dauphiné)
$\mathcal{D}_{méd.}$	1,03	2,70	2,49	2,26
$\mathcal{D}_{quart.}$	0,79	1,97	1,48	1,87

$\mathcal{D}_{méd.}$  : distance de la médiane des projections du groupe de scories et minerais au domaine des Proj. $X_{ES,Ariège}$ .

$\mathcal{D}_{quart.}$  : distance du troisième quartile des projections du groupe de scories et minerais au domaine des Proj. $X_{ES,Ariège}$ .

## Annexe E

### APPLICATION DE L'ANALYSE DISCRIMINANTE AUX DONNÉES DE L'ANDORRE ; COMPATIBILITÉ DE LA SIGNATURE CHIMIQUE AVEC L'ESPACE SIDÉRURGIQUE ANDORRAN

L'analyse discriminante a été appliquée sur une classe sidérurgique définie par un nombre d'échantillons nettement moins élevé que ceux définissant l'Ariège et la Lombardie : la classe associée aux données de l'Andorre. Cet espace sidérurgique est caractérisé par vingt et un échantillons, soit quatre minerais, douze scories et cinq produits des forges Farga Areny et Farga Rossell. Les résultats de l'analyse sont présentés dans la figure suivante.

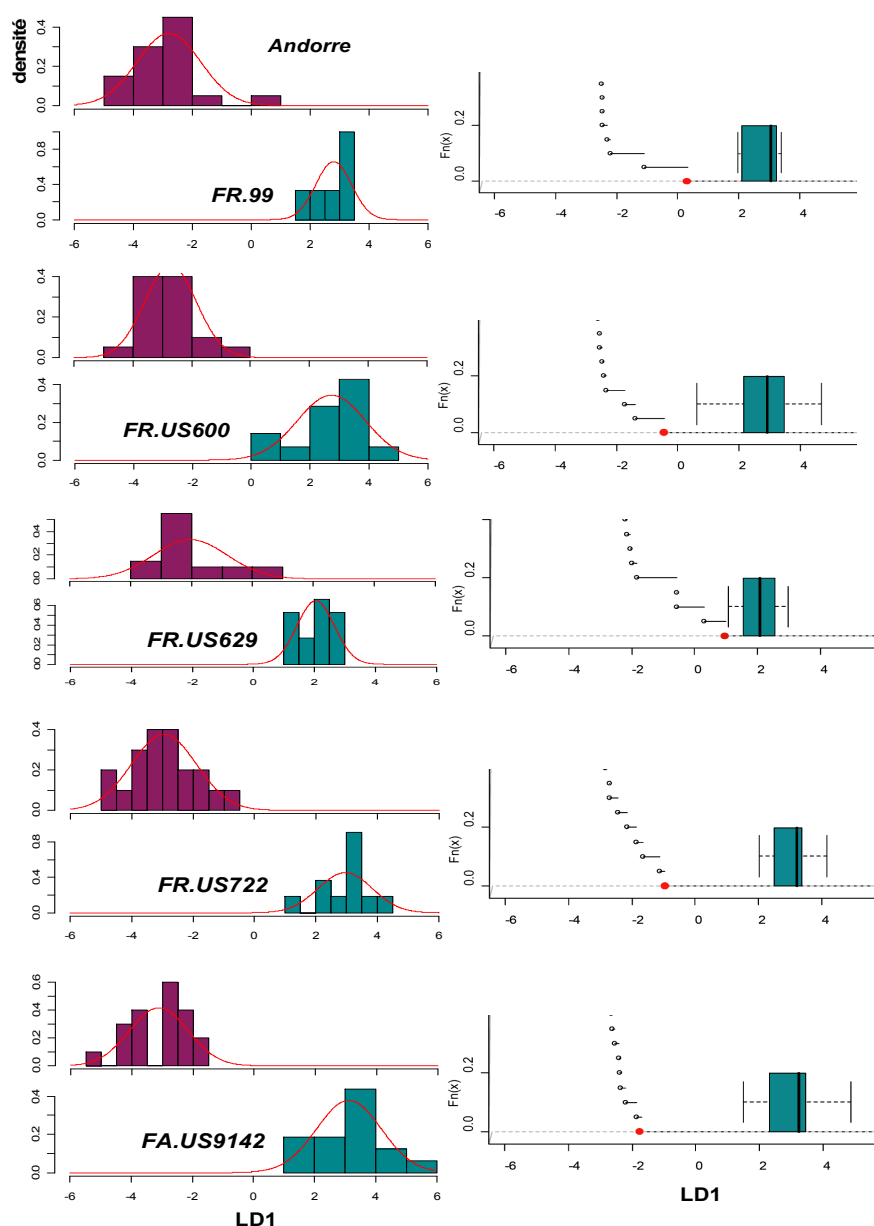


Figure E.4 – Analyse discriminante linéaire appliquée aux  $X_{ij}$  de l'Andorre et aux cinq produits d'origine andorrane. Projections du premier axe discriminant LD1

Dans une première approche, les projections sur l'axe LD1 montrent que toutes les valeurs des  $\text{Proj}.X_{OI}$  sont exclues du domaine des  $\text{Proj}.X_{ES.Andorre}$ . Aucune de ces valeurs ne se situent à proximité du domaine de l'espace sidérurgique, excepté pour l'échantillon FR.US629. Les valeurs des distances du premier quartile et de la médiane obtenues sont décrites dans le Tableau E.3. La distance quartile maximale est de 3,18 et la valeur maximale de la médiane est de 4,12.

**Tableau E.3 – Distance de la médiane et du 3<sup>ème</sup> quartile des  $\text{Proj}.X_{OI}$  au domaine des  $\text{Proj}.X_{ES.Andorre}$  sur l'axe le plus discriminant pour des objets d'origine andorrane**

échantillons	FR.99	FR.US600	FR.US629	FR.US722	FA.US9142
$\mathcal{D}_{méd.}$	1,99	2,66	0,55	3,45	4,12
$\mathcal{D}_{quart.}$	1,62	1,05	0,08	2,07	3,18

$\mathcal{D}_{méd.}$  : distance de la médiane des  $\text{Proj}.X_{OI}$  au domaine des  $\text{Proj}.X_{ES.Andorre}$ .

$\mathcal{D}_{quart.}$  : distance du troisième quartile des  $\text{Proj}.X_{OI}$  au domaine des  $\text{Proj}.X_{ES.Andorre}$ .

Si l'on compare ces valeurs à celles obtenues pour des objets qui ne sont pas d'origine andorrane, on constate une nette différence. Les objets considérés sont deux objets provenant d'Ariège (i10013 et 2008-1), l'objet de Mimet et la loupe lorraine. Les projections de l'axe LD1 des  $X_{ij}$  associés à cette analyse et les valeurs des distances sont présentées *infra* :

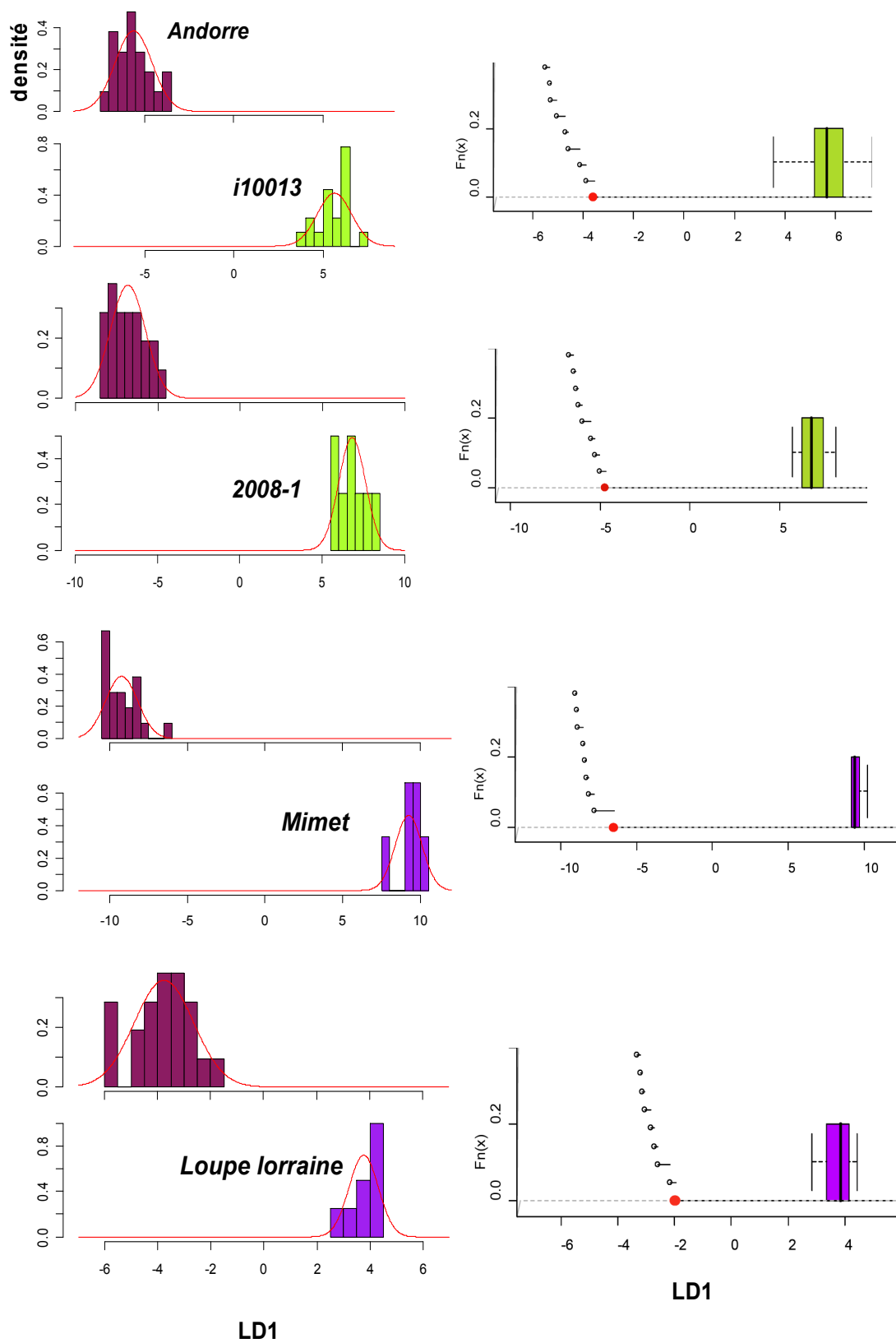


Figure E.5 – Analyse discriminante linéaire appliquée aux  $X_{ij}$  de l'Andorre et aux produits d'origine non andorrane. Projections du premier axe discriminant LD1



**Tableau E.4 – Distance de la médiane et du 1<sup>er</sup> quartile des Proj. $X_{OI}$  au domaine des Proj. $X_{ES,Andorre}$  sur l'axe le plus discriminant pour des objets d'origine non andorrane**

échantillons	i10013	2008-1	Mimet	Loupelorraine
$\mathcal{D}_{méd.}$	9,22	11,40	15,81	5,80
$\mathcal{D}_{quart.}$	8,76	10,96	15,60	5,43

$\mathcal{D}_{méd.}$  : distance de la médiane des Proj. $X_{OI}$  au domaine des Proj. $X_{ES,Andorre}$ .

$\mathcal{D}_{quart.}$  : distance du premier quartile des Proj. $X_{OI}$  au domaine des Proj. $X_{ES,Andorre}$ .

Ces valeurs sont très élevées en comparaison de celles calculées jusqu'à présent pour les espaces sidérurgiques ariégeois et lombard. Ainsi, les distances minimales sont ici de 5,43 et 5,80 pour la distance médiane et quartile respectivement.

Lorsque celles-ci sont confrontées aux valeurs trouvées pour les objets d'origine andorrane, il est donc possible de séparer les deux domaines de compatibilité. Il en résulte que pour des valeurs inférieures à 3,18 et 4,12 pour  $\mathcal{D}_{quart.}$  et  $\mathcal{D}_{méd.}$ , l'objet d'origine inconnue peut provenir de la région. En revanche, si ces valeurs sont supérieures à 5,43 et 5,80, il est possible d'exclure une origine andorrane.

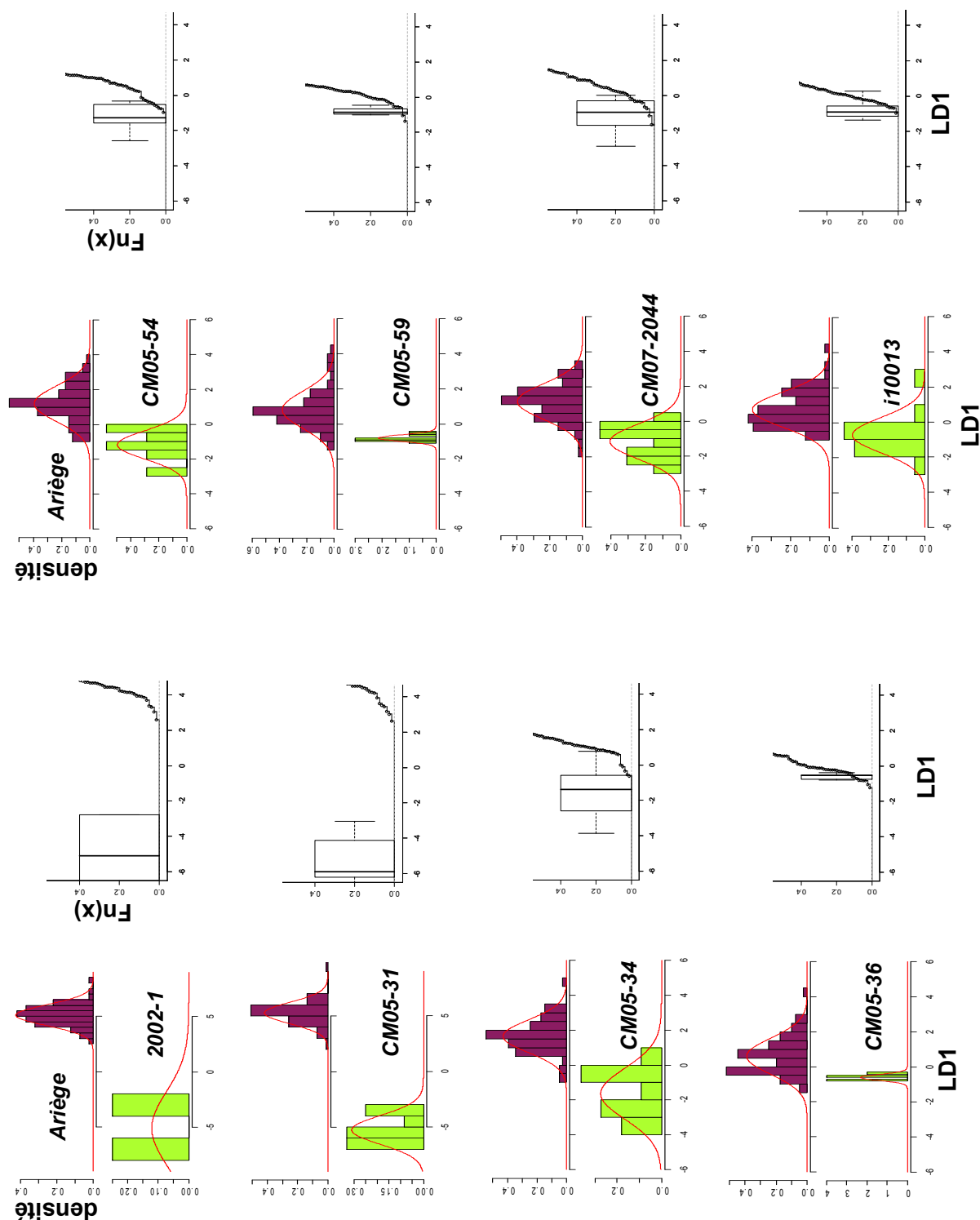
## **Annexes F**

DISTRIBUTION SUR L'AXE DISCRIMINANT LD1  
DES PROJECTIONS DES OBSERVATIONS ASSOCIEES AUX  
OBJETS D'ORIGINE INCONNUE ET AUX ECHANTILLONS  
DEFINISSANT L'ARIEGE OU LA LOMBARDIE

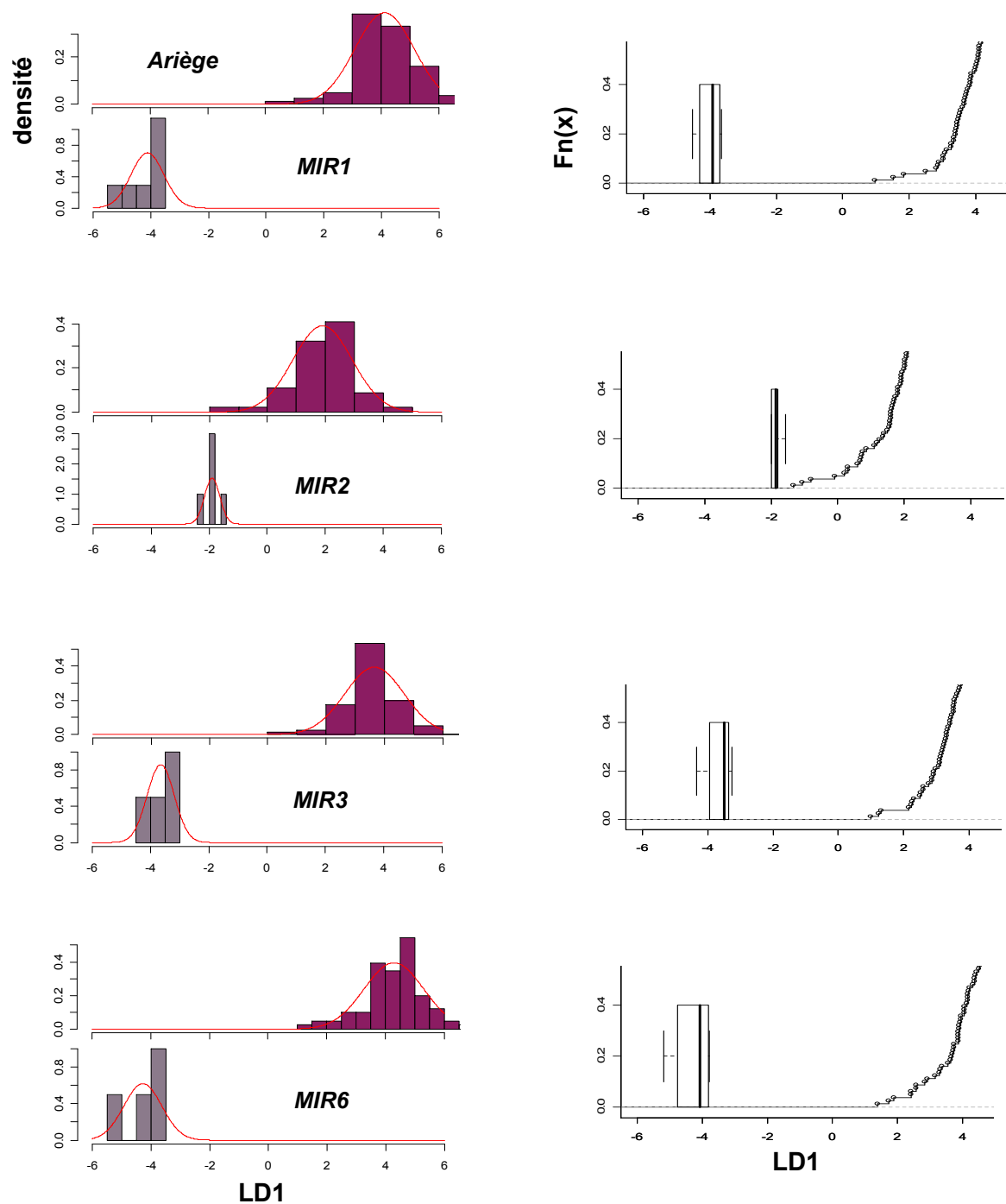


## Annexe F.1 -

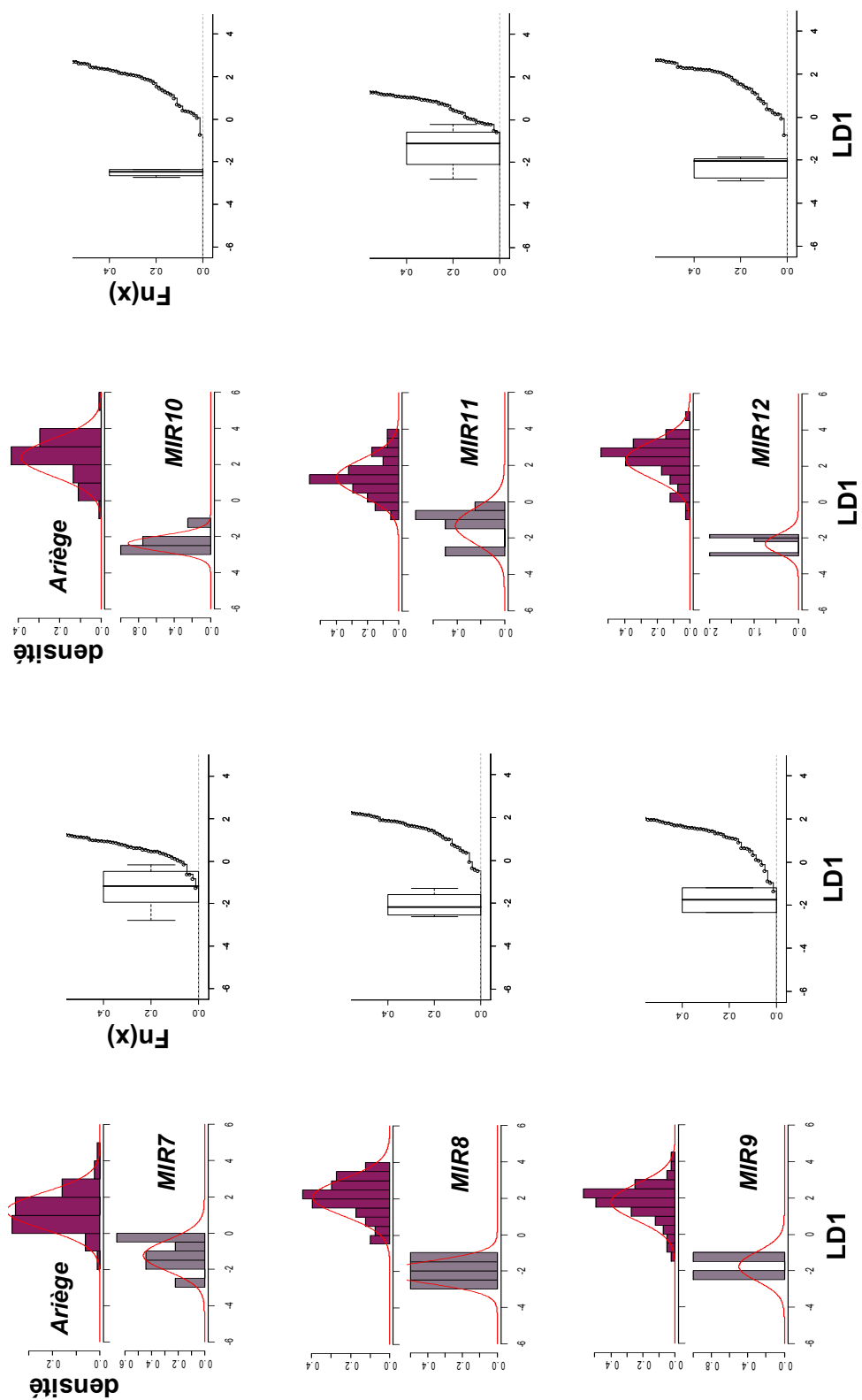
ANALYSE DISCRIMINANTE DES  $X_{ij}$  DES INCLUSIONS DES OBJETS D'ORIGINE INCONNUE MIS AU JOUR SUR LE SITE DE CASTEL-MINIER, ET DES ECHANTILLONS DEFINISSANT L'ARIEGE. PROJECTIONS SUR L'AXE DISCRIMINANT LD1



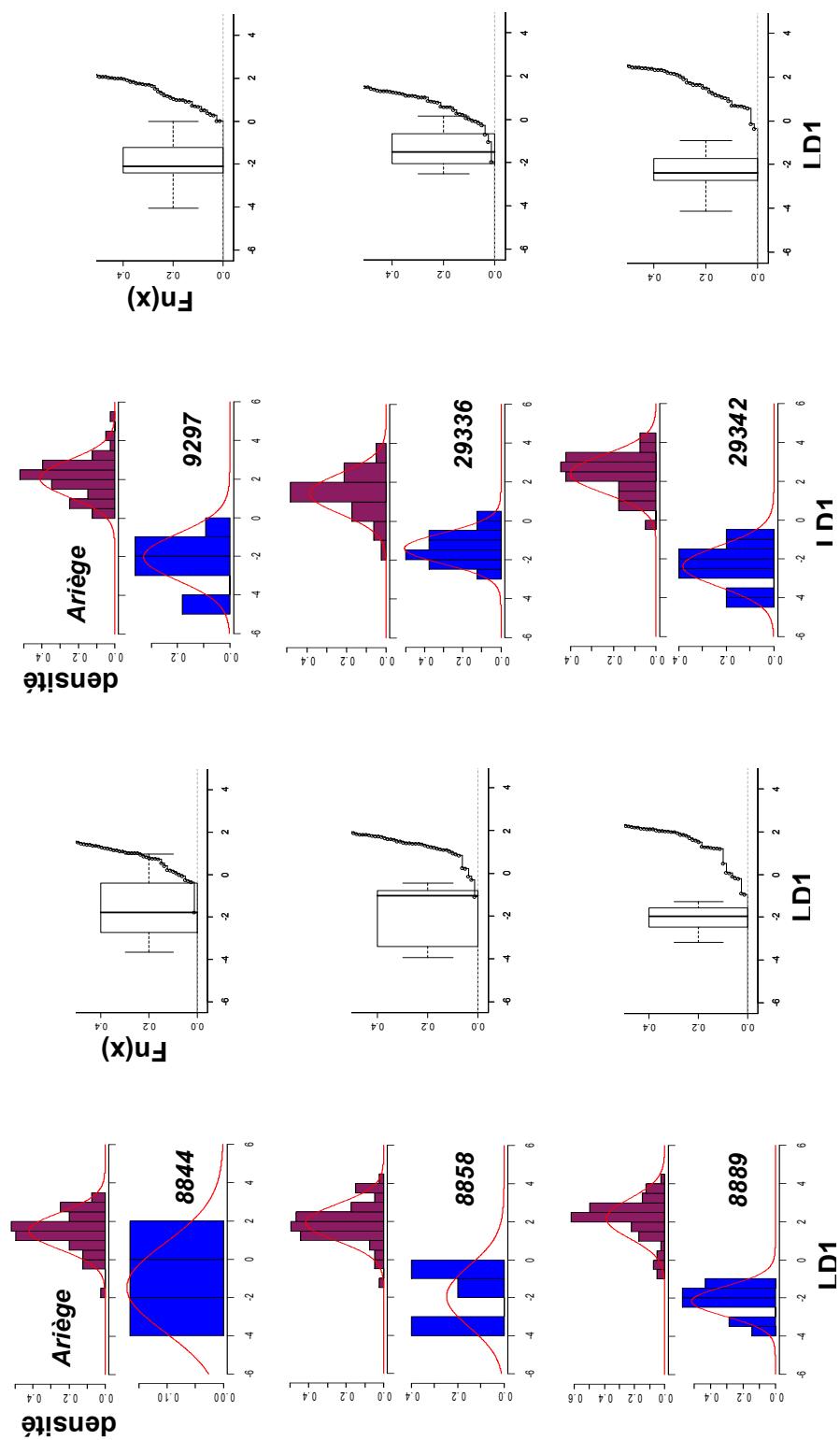
## Annexe F.2 - ANALYSE DISCRIMINANTE DES $X_{ij}$ DES INCLUSIONS DES CLOUS MIS AU JOUR SUR LE SITE DE MIRABAT ET DES ECHANTILLONS DEFINISSANT L'ARIEGE. PROJECTIONS SUR L'AXE DISCRIMINANT LD1



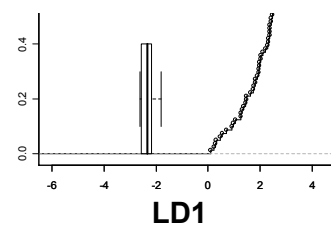
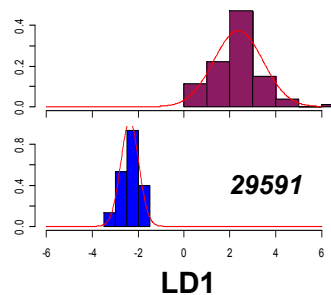
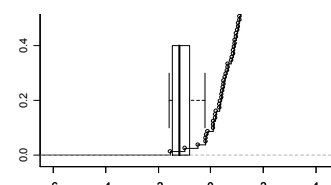
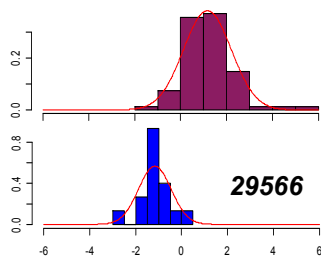
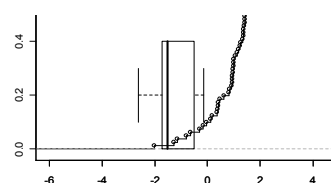
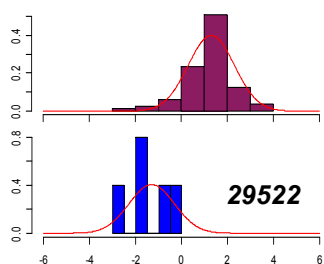
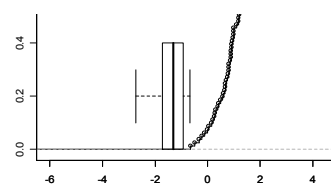
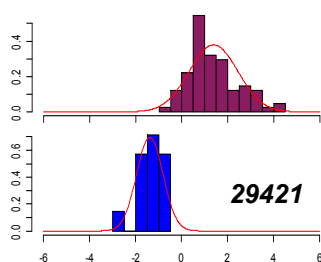
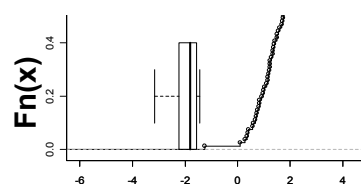
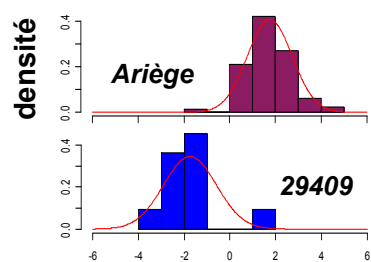
## Annexe F.2 - (suite)



### Annexe F.3 - ANALYSE DISCRIMINANTE DES $X_{ij}$ DES INCLUSIONS DES OBJETS MIS AU JOUR SUR LE SITE DE MONTRÉAL-DE-SOS ET DES ÉCHANTILLONS DÉFINISSANT L'ARIÈGE. PROJECTIONS SUR L'AXE DISCRIMINANT LD1

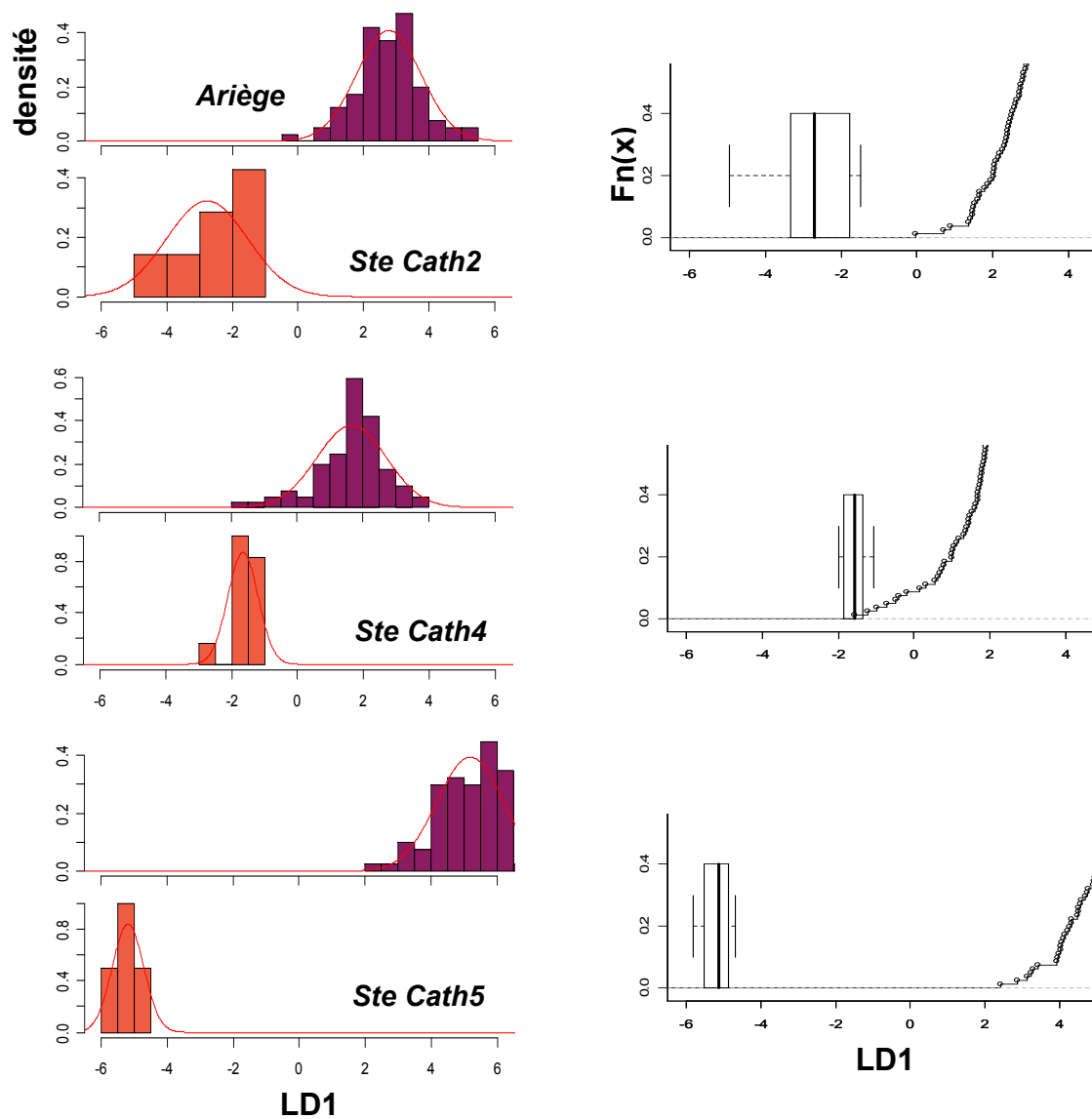


## Annexe F.3 - (suite)

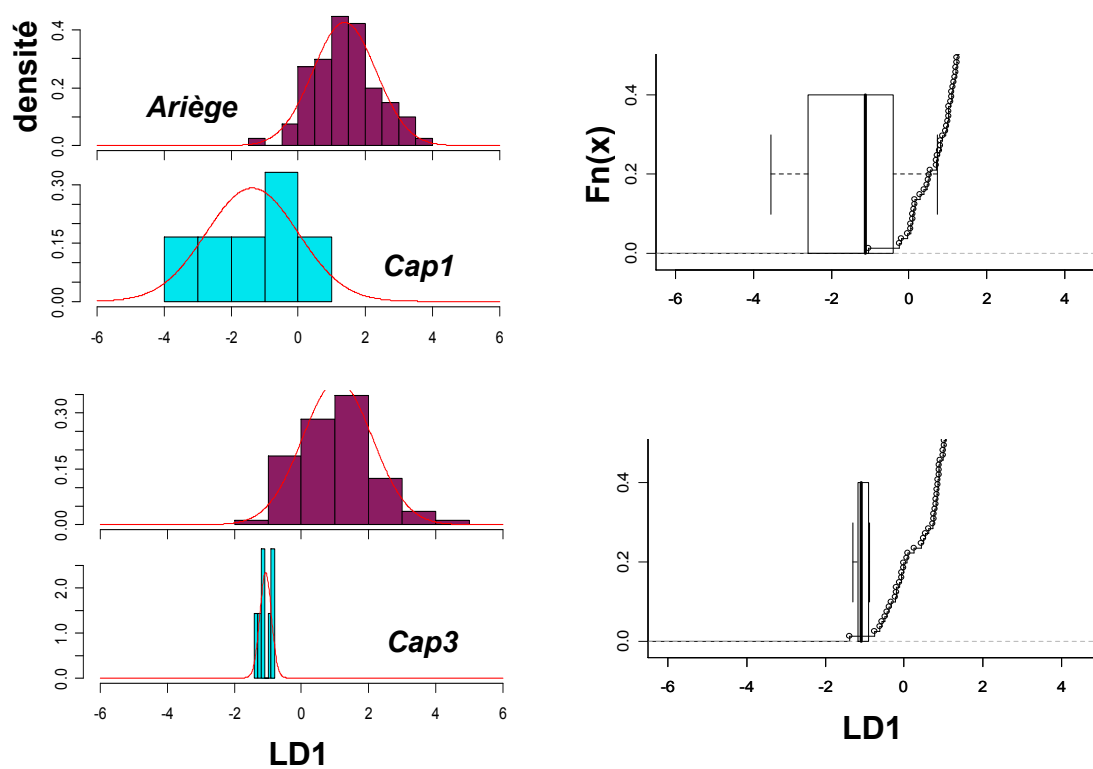




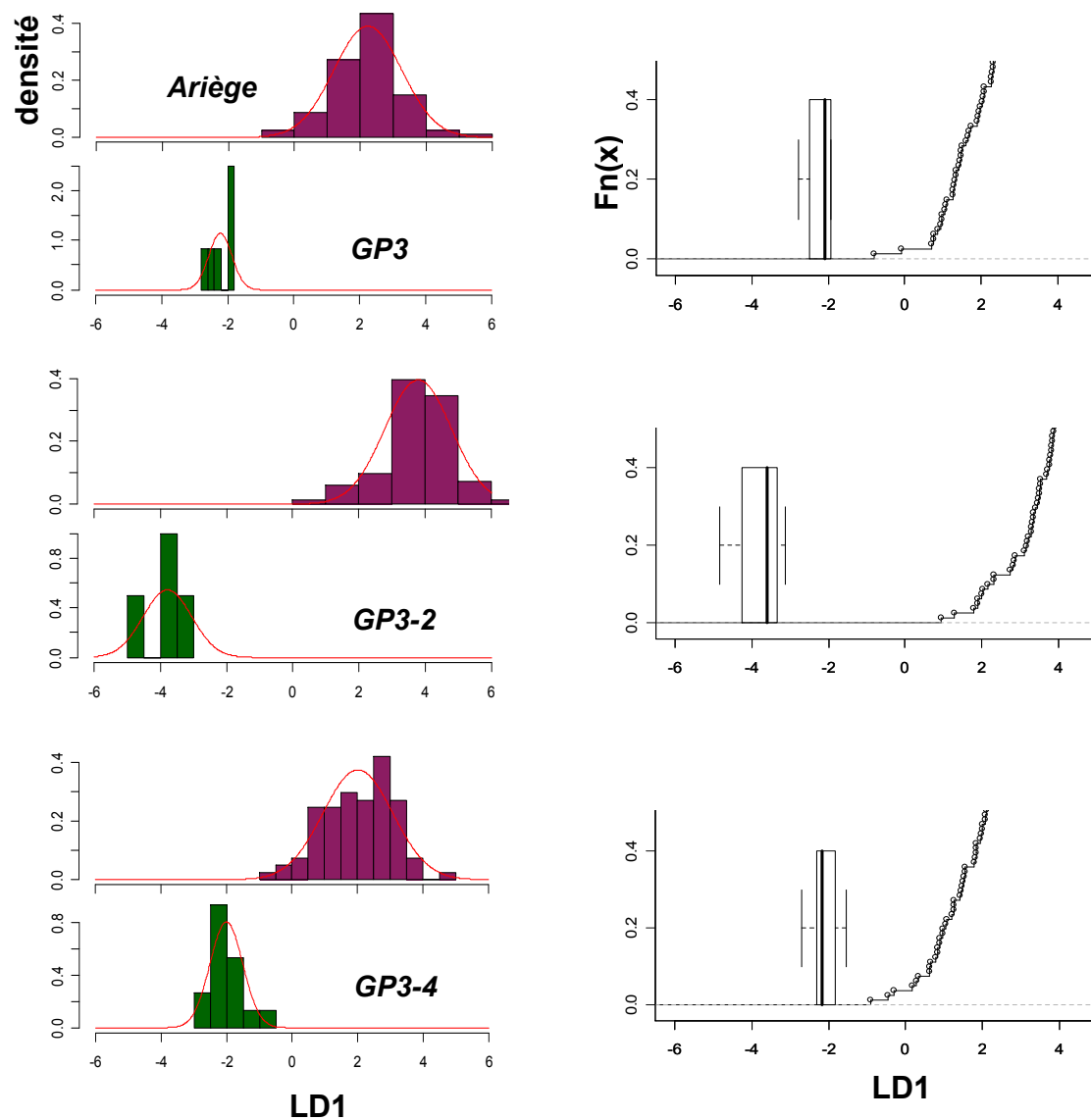
## Annexe F.4 -ANALYSE DISCRIMINANTE DES $X_{ij}$ DES INCLUSIONS DES CLOUS MIS AU JOUR SUR LE SITE DE SAINTE-CATHERINE ET DES ECHANTILLONS DEFINISSANT L'ARIEGE. PROJECTIONS SUR L'AXE DISCRIMINANT LD1



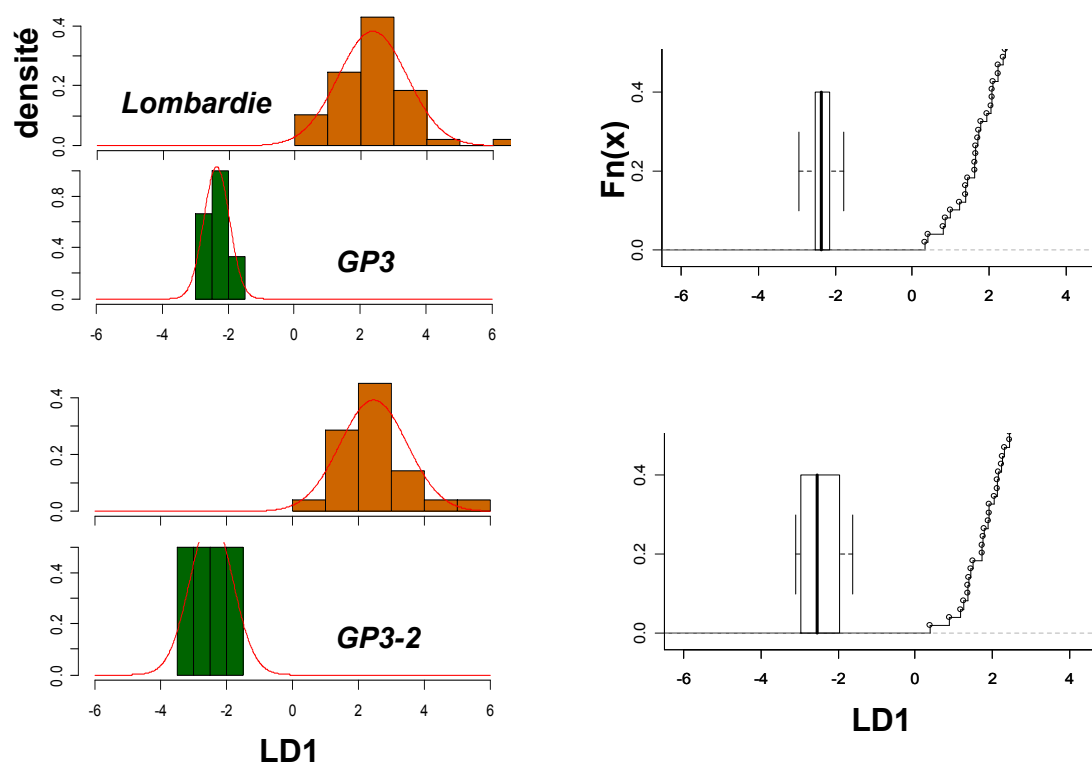
## Annexe F.5 - ANALYSE DISCRIMINANTE DES $X_{ij}$ DES INCLUSIONS DE CAP<sub>1</sub> ET CAP<sub>3</sub> ET DES ÉCHANTILLONS DÉFINISSANT L'ARIÈGE. PROJECTIONS SUR L'AXE DISCRIMINANT LD1



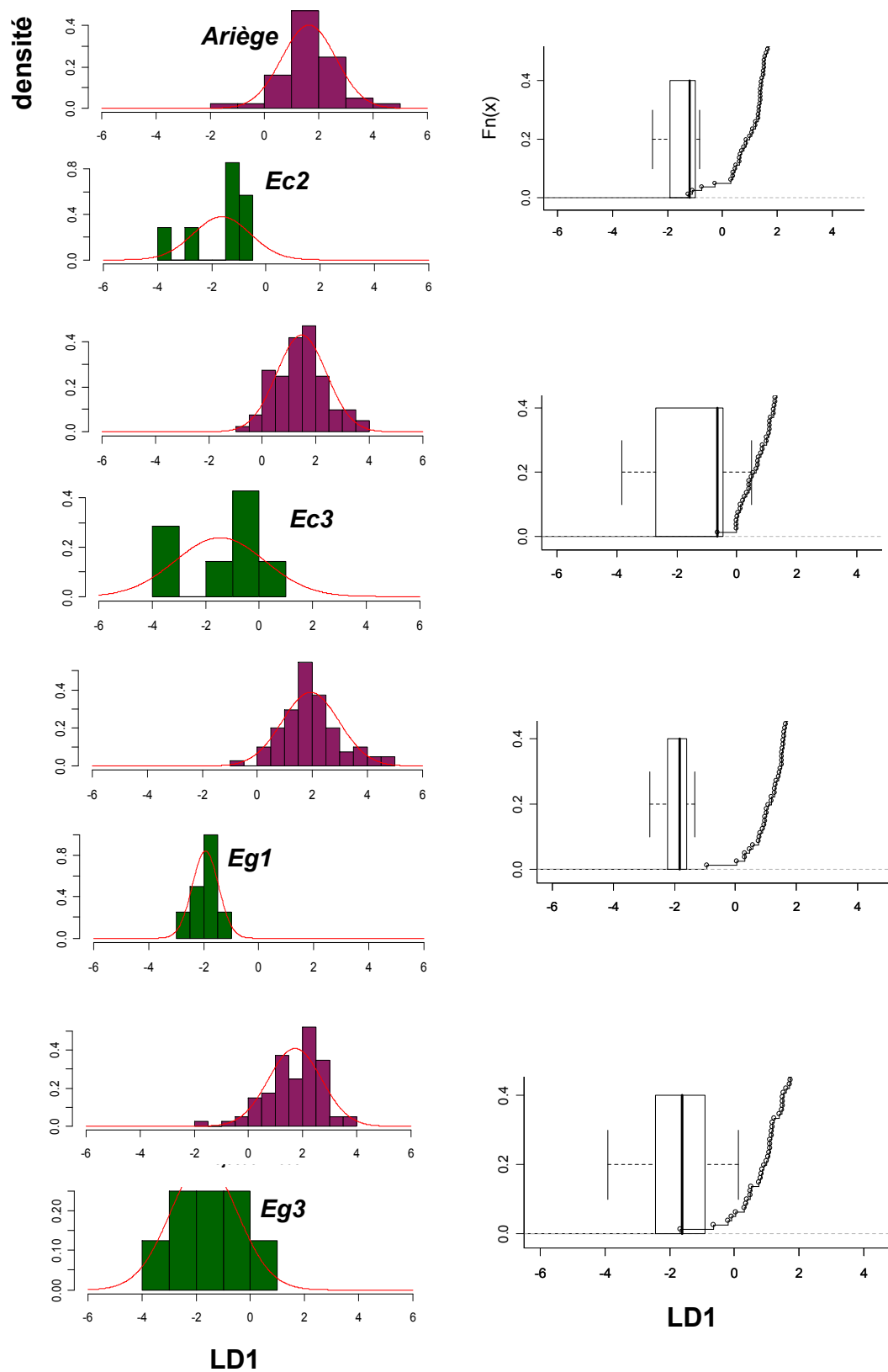
## Annexe F.6 - ANALYSE DISCRIMINANTE DES $X_{ij}$ DES INCLUSIONS DES TIRANTS DU GRAND PROMENOIR ET DES ÉCHANTILLONS DÉFINISSANT L'ARIÈGE. PROJECTIONS SUR L'AXE DISCRIMINANT LD1



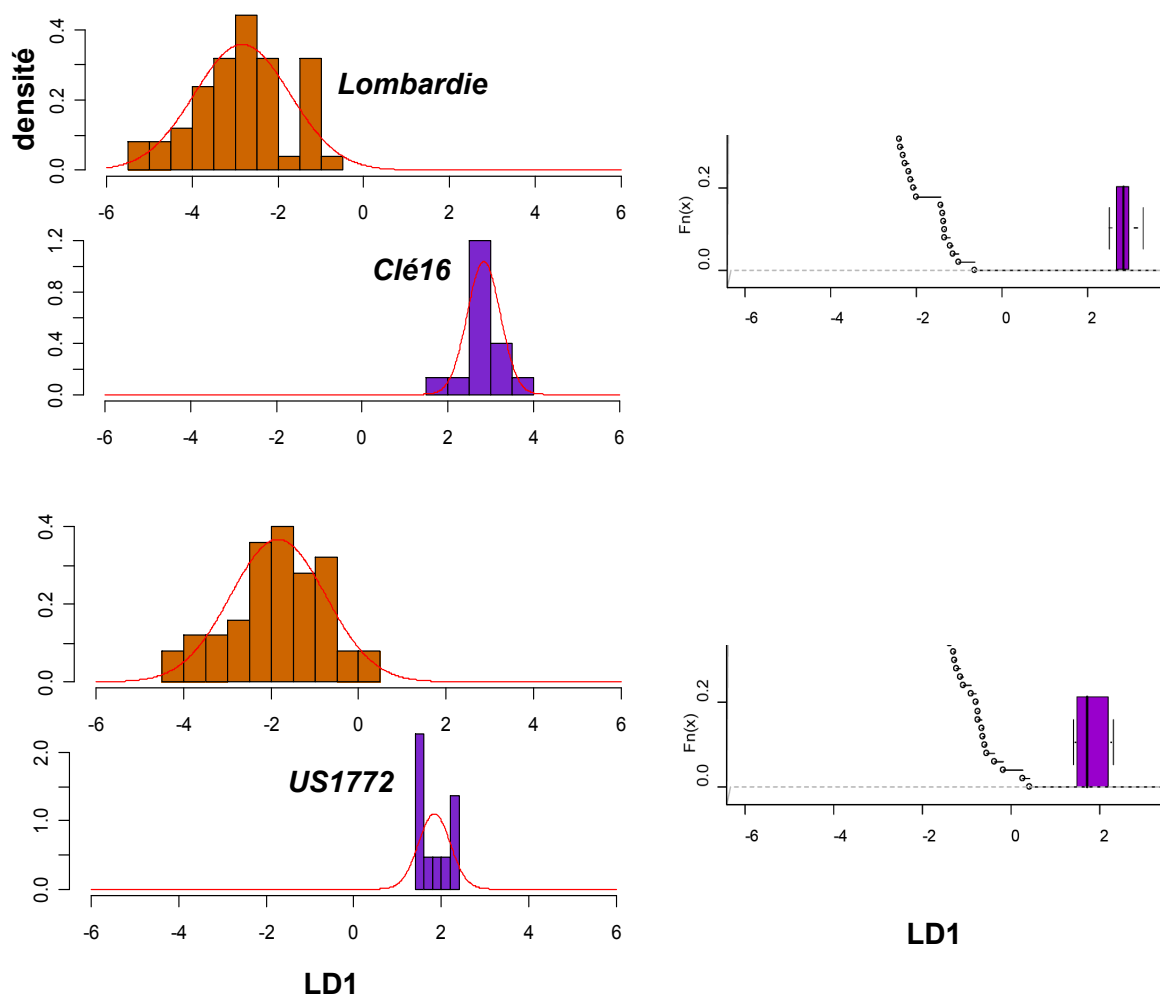
## Annexe F.7 - ANALYSE DISCRIMINANTE DES $X_{ij}$ DES INCLUSIONS DES TIRANTS DU GRAND PROMENOIR (GP3 ET GP3.2) ET DES ÉCHANTILLONS DEFINISSANT LA LOMBARDIE. PROJECTIONS SUR L'AXE DISCRIMINANT LD1



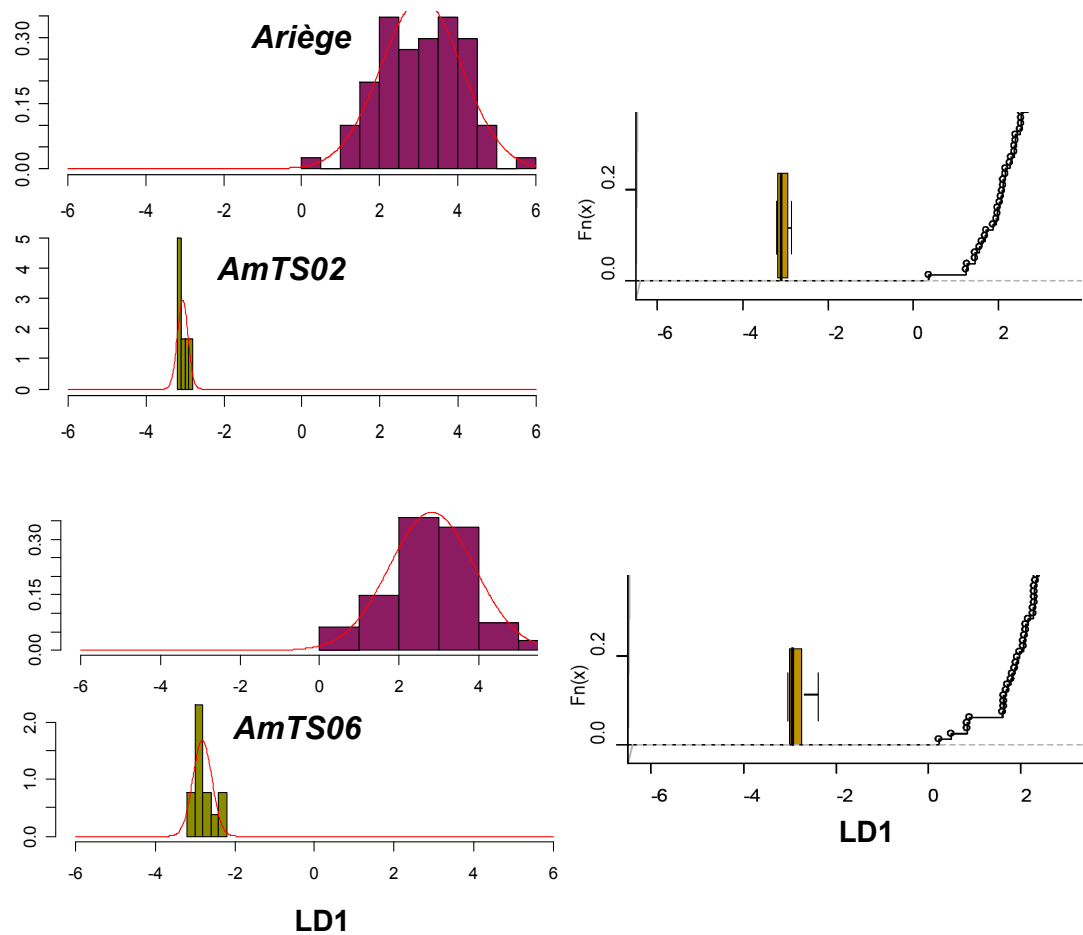
## Annexe F.8 - ANALYSE DISCRIMINANTE DES $X_{ij}$ DES INCLUSIONS DES AGRAFES DE LA TOUR DES LATRINES (EC2, EC3, EG1, EG3) ET DES ÉCHANTILLONS DEFINISSANT L'ARIÈGE. PROJECTIONS SUR L'AXE DISCRIMINANT LD1



## Annexe F.9 - ANALYSE DISCRIMINANTE DES $X_{ij}$ DES INCLUSIONS DE CLÉ16 ET US1772, ET DES ÉCHANTILLONS DÉFINISSANT LA LOMBARDIE. PROJECTIONS SUR L'AXE DISCRIMINANT LD1



## Annexe F.10 - ANALYSE DISCRIMINANTE DES $X_{ij}$ DES INCLUSIONS DES FERS DE CONSTRUCTION DE LA CATHEDRALE D'AMIENS ET DES ÉCHANTILLONS DEFINISSANT L'ARIEGE. PROJECTIONS SUR L'AXE DISCRIMINANT LD1



## **Annexe G**

RESULTATS DE L'ANALYSE DISCRIMINANTE DE DEUX  
CLASSES DE DONNEES. COEFFICIENTS DE LA FONCTION  
DISCRIMINANTE CANONIQUE ASSOCIEE A L'AXE LD1





Comparaison sur l'axe LD1 avec la signature définissant l'espace ariégeois

But de l'analyse	Nom échantillons	Localisation	Y	Nb	Cs	La	Ce	Nd	Sm	Yb	Hf	Th	U
Caractérisation des valeurs seuils de $D_{mél}$ et $D_{quar}$ échantillons d'origine ariégeoise	CM06-2002-2	Castel-Minier	1,54	0,13	-0,39	-2,38	-0,21	0,02	-0,88	-2,81	0,88	-0,28	-0,84
	CM06-2003-2	Castel-Minier	-0,36	-0,13	-0,57	-2,78	-0,65	-0,01	-4,01	-1,21	0,76	-0,01	-0,75
	CM06-2004-3	Castel-Minier	-1,99	0,22	-0,87	-1,20	-3,13	0,15	-0,32	-0,91	-0,34	1,05	-0,43
	CM06-2004-1	Castel-Minier	0,11	0,67	0,29	2,77	-0,43	-0,02	4,31	0,68	0,09	-1,13	0,14
	CM06-2008-1	Castel-Minier	-1,87	0,16	0,38	-1,55	-1,06	-0,35	4,05	-0,40	0,33	-0,80	-0,04
	CM05-02-4	Castel-Minier	-0,89	-0,06	0,44	-2,98	-0,55	-0,45	0,95	-0,60	0,34	-0,44	-0,53
	ling	Castel-Minier	-1,52	0,13	-0,31	-2,41	-1,35	-0,18	2,03	-1,32	-0,11	0,44	-0,36
	CM05-02-27	Castel-Minier	-1,90	0,04	-0,43	-2,87	-2,09	-0,18	0,15	-1,03	0,57	-0,31	-0,43
Caractérisation des valeurs seuils de $D_{mél}$ et $D_{quar}$ échantillons d'origine non ariégeoise	Loupelorraine	Loupe expérimentale	-4,31	0,10	-0,04	-0,24	-4,08	0,17	0,43	-0,06	0,05	-0,34	0,84
	Clé16	Piémont	-4,09	-0,26	-0,22	-0,69	-2,61	0,07	-1,11	0,64	-0,29	0,20	0,88
	SCHmet1	Schilpario	-0,66	0,10	-0,28	0,68	1,34	0,15	-3,68	1,14	-0,47	-0,31	0,52
	MIMET	Mimet	-4,47	0,02	-0,13	-1,23	-4,60	0,13	-0,96	-0,32	-0,07	0,17	0,53

But de l'analyse	Nom échantillons	Localisation	Y	Nb	Cs	La	Ce	Nd	Sm	Yb	Hf	Th	U
Test de l'hypothèse d'une provenance ariégeoise	GP3.4	Palais des Papes	-4,07	0,10	-0,45	-0,21	-3,61	0,12	3,68	-0,82	0,15	0,42	0,68
	GP3.2	Palais des Papes	-5,45	0,17	-0,15	-0,85	-3,45	0,06	-0,96	1,02	-0,42	0,25	0,64
	GP3	Palais des Papes	-2,13	0,05	-0,44	-1,03	-3,26	0,33	-3,04	-1,33	0,13	0,13	0,07
	Ec2	Palais des Papes	-3,76	0,26	0,22	-1,06	0,55	-0,34	-0,14	1,85	-0,63	-0,12	0,17
	Ec3	Palais des Papes	-1,06	0,15	-0,06	-0,49	0,01	-0,21	4,77	-0,94	0,14	0,00	0,01
	Eg1	Palais des Papes	-0,32	0,13	1,22	-0,05	1,68	-0,40	1,51	0,59	0,14	-1,15	-0,10
	Eg3	Palais des Papes	-1,82	0,13	-0,97	-1,48	-1,05	0,01	0,98	-1,22	0,29	0,53	-0,05
Test de l'hypothèse d'une provenance ariégeoise	CAP3	Collégiale St-Etienne de Caspestang	-2,20	0,16	-0,02	-3,06	-0,56	-0,29	0,40	-0,35	-0,04	-0,38	-0,12
	CAP1	Collégiale St-Etienne de Caspestang	-0,40	0,43	-0,06	-0,06	0,23	-0,13	4,18	-0,67	-0,40	0,12	-0,25
Test de l'hypothèse d'une provenance ariégeoise	8844	Montréal-de-Sos	0,95	0,36	-0,19	0,89	1,40	0,17	-4,45	0,92	-0,94	0,29	0,07
	8858	Montréal-de-Sos	-1,69	0,32	0,19	-1,61	1,88	-0,40	-2,64	2,87	-1,10	0,26	-0,12
	8889	Montréal-de-Sos	-1,21	0,37	-0,80	-0,46	-0,70	0,34	-1,04	-0,65	-1,01	1,19	0,37
	9297	Montréal-de-Sos	2,28	0,06	-0,37	0,18	2,33	0,20	-3,27	-0,84	0,39	-0,40	0,27
	29336	Montréal-de-Sos	0,05	0,08	-1,17	-2,42	0,23	-0,03	0,16	-1,46	0,17	0,71	-0,25
	29342	Montréal-de-Sos	-2,66	0,17	-0,83	-1,00	-0,69	0,01	2,71	-0,03	-0,30	0,67	0,60

But de l'analyse	Nom échantillons	Localisation	Y	Nb	Cs	La	Ce	Nd	Sm	Yb	Hf	Th	U
Test de l'hypothèse d'une provenance ariégeoise	29409	Montréal-de-Sos	-3,32	0,16	-0,06	-1,01	-2,98	0,13	-0,66	0,13	-0,32	-0,29	0,58
	29421	Montréal-de-Sos	-2,62	-0,05	0,52	-2,66	0,27	-0,43	-0,52	1,35	-0,50	-0,45	0,46
	29522	Montréal-de-Sos	-0,79	0,37	-0,91	-1,76	-0,17	0,17	-2,69	-0,62	-0,56	0,70	-0,07
	29566	Montréal-de-Sos	2,15	0,09	0,61	-2,54	1,94	-0,36	-0,53	-1,05	0,01	-0,26	-0,60
	29591	Montréal-de-Sos	-2,13	-0,06	0,72	0,32	0,59	-0,05	-3,00	1,21	-1,19	0,64	0,15
Test de l'hypothèse d'une provenance ariégeoise	MIR1	Mirabat	4,58	-0,03	0,39	0,23	3,63	0,06	-3,74	-1,04	0,31	-0,51	-0,40
	MIR2	Mirabat	-1,58	0,04	0,29	0,19	1,89	-0,13	-0,01	0,67	0,09	-0,75	0,54
	MIR3	Mirabat	-5,36	0,22	-0,08	-0,83	-2,09	-0,24	0,69	2,56	-0,64	0,12	0,63
	MIR5	Mirabat	-3,26	0,31	-0,07	0,47	-1,71	0,12	1,59	-0,27	-0,32	0,38	0,44
	MIR6	Mirabat	-3,66	0,17	0,76	0,65	-1,21	-0,15	-0,23	2,10	-0,19	-0,64	0,82
	MIR7	Mirabat	-4,63	0,35	0,34	-1,23	-1,05	-0,43	0,19	2,85	-0,69	-0,28	0,29
	MIR8	Mirabat	2,15	-0,10	0,46	0,86	2,43	0,10	-3,57	-0,09	-0,18	-0,06	0,40
	MIR9	Mirabat	-0,46	0,35	-1,08	-1,58	-0,15	0,17	-0,41	-1,09	-0,43	0,97	-0,10
	MIR10	Mirabat	-0,43	0,13	0,89	0,88	0,84	-0,06	-2,12	1,14	-0,03	-0,76	0,67
	MIR11	Mirabat	-1,67	0,06	-0,01	-1,25	-0,91	-0,40	5,29	-0,05	-0,18	0,02	0,14
	MIR12	Mirabat	-0,64	0,13	0,81	0,49	1,22	-0,11	-3,40	1,49	-0,17	-0,50	0,52

But de l'analyse	Nom échantillons	Localisation	Y	Nb	Cs	La	Ce	Nd	Sm	Yb	Hf	Th	U
Test de l'hypothèse d'une provenance ariégeoise	Ste Cath n2	Sainte-Catherine	-2,87	0,00	-0,26	0,17	-4,54	0,21	4,02	-1,22	0,16	0,06	0,58
	Ste Cath n4	Sainte-Catherine	0,10	0,10	-0,34	1,32	1,48	0,15	1,47	-0,20	-0,20	-0,37	0,79
	Ste Cath n5	Sainte-Catherine	-3,26	0,08	-0,55	0,82	-5,86	0,35	3,72	-0,96	-0,06	0,61	0,47
Test de l'hypothèse d'une provenance ariégeoise	CM05-31	Castel-Minier	-2,62	0,14	-0,27	1,71	-5,65	0,49	0,18	-0,85	0,10	0,25	0,33
	2002-1	Castel-Minier	0,10	0,19	0,23	-1,11	2,34	-0,02	-6,54	1,40	-0,59	-0,09	-0,31
	CM05-02-34	Castel-Minier	-4,76	0,03	0,13	-1,00	-2,66	-0,28	1,10	2,07	-0,42	-0,04	0,64
	CM05-02-36	Castel-Minier	-0,38	-0,10	0,55	-1,97	2,15	-0,58	-1,48	1,95	-0,35	-0,68	0,28
	CM05-02-54	Castel-Minier	-2,75	0,08	0,36	-3,09	-0,34	-0,46	1,47	0,36	-0,27	-0,03	-0,10
	CM07-2044	Castel-Minier	-3,85	0,28	-0,57	-1,85	-2,32	-0,03	0,17	0,19	-0,84	1,04	0,01
Test de l'hypothèse d'une provenance ariégeoise	CM05-02-59	Castel-Minier	-1,02	-0,05	-0,08	-3,09	0,39	-0,42	-3,10	1,22	-0,20	-0,10	0,13
	i10013	Castel-Minier	-1,74	-0,26	0,51	-1,79	0,88	-0,59	0,13	1,87	-0,26	-0,51	0,59
	TS02	Cathédrale d'Amiens	-2,45	0,06	-0,41	-0,69	-3,90	0,34	0,36	-2,23	0,32	0,78	0,28
	TS06	Cathédrale d'Amiens	-1,87	-0,02	0,09	-1,19	-2,80	0,14	1,40	-2,30	0,38	0,52	0,41

Comparaison sur l'axe LD1 avec la signature définissant l'espace lombard

But de l'analyse	Nom échantillons	Localisation	Y	Nb	Cs	La	Ce	Nd	Sm	Yb	Hf	Th	U
Caractérisation des valeurs seuils de $D_{mcd}$ et $D_{quat}$ échantillons d'origine non lombarde	Loupelorraine	Loupe	1,63	0,31	-0,94	2,66	2,88	0,13	1,43	1,52	-0,14	-0,08	-0,37
	MIMET	Mimet	1,60	0,45	-1,00	2,99	2,92	0,09	1,95	1,15	-0,11	-0,49	-0,23
	i10013	Castel-Minier	0,82	0,58	-0,85	2,81	1,75	0,05	1,81	-0,13	-0,09	-1,14	-0,05
	CM06-2008-1	Castel-Minier	0,97	0,46	-0,96	2,62	1,95	0,07	1,37	0,29	-0,17	-0,80	0,12
	GP3.2	Palais des Papes	-2,23	-0,23	0,57	-3,55	-0,93	-0,06	-1,76	-1,02	0,07	0,06	0,18
Test de l'hypothèse d'une provenance lombarde	GP3	Palais des Papes	-1,75	-0,39	0,87	-2,97	-2,75	-0,10	-1,78	-1,46	0,14	0,14	0,22
	EG3	Palais des Papes	-1,04	-0,23	-0,11	-3,40	0,76	-0,07	0,14	-0,52	0,24	0,97	-0,07
	EG1	Palais des Papes	-1,01	-0,38	1,31	-2,04	-2,09	-0,09	-1,95	-0,18	0,29	0,38	-0,27
	EC2	Palais des Papes	-1,43	-0,41	0,66	-3,35	0,66	-0,01	-1,95	0,63	0,09	0,55	-0,37
	EC3	Palais des Papes	-0,83	-0,33	0,58	-2,57	-0,90	-0,08	-0,04	-0,58	0,21	0,96	-0,16
	GP3.4	Palais des Papes	-1,36	-0,33	0,59	-3,33	-1,59	-0,10	-0,25	-1,27	0,25	1,07	0,12
Test de l'hypothèse d'une provenance lombarde	US1772	Via Moneta (Milan)	1,58	0,53	-0,11	4,14	0,15	0,03	1,06	0,56	0,03	-0,77	-0,34
	Clé16	Piémont	1,62	0,76	-0,82	3,66	1,76	-0,01	2,08	0,55	0,08	-0,72	-0,29
	US1660	Via Moneta (Milan)	1,29	0,44	-0,22	3,24	1,89	0,09	1,07	1,04	-0,06	-1,23	-0,44

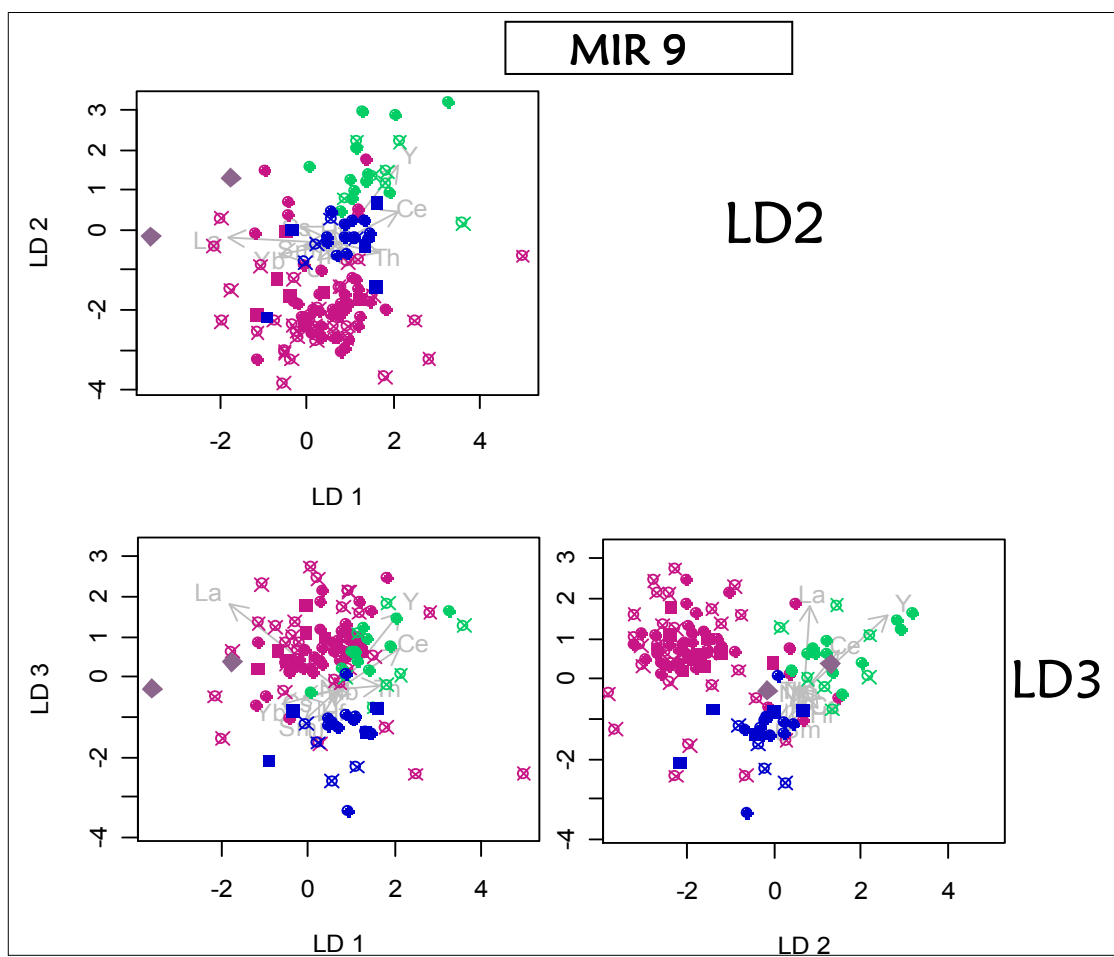
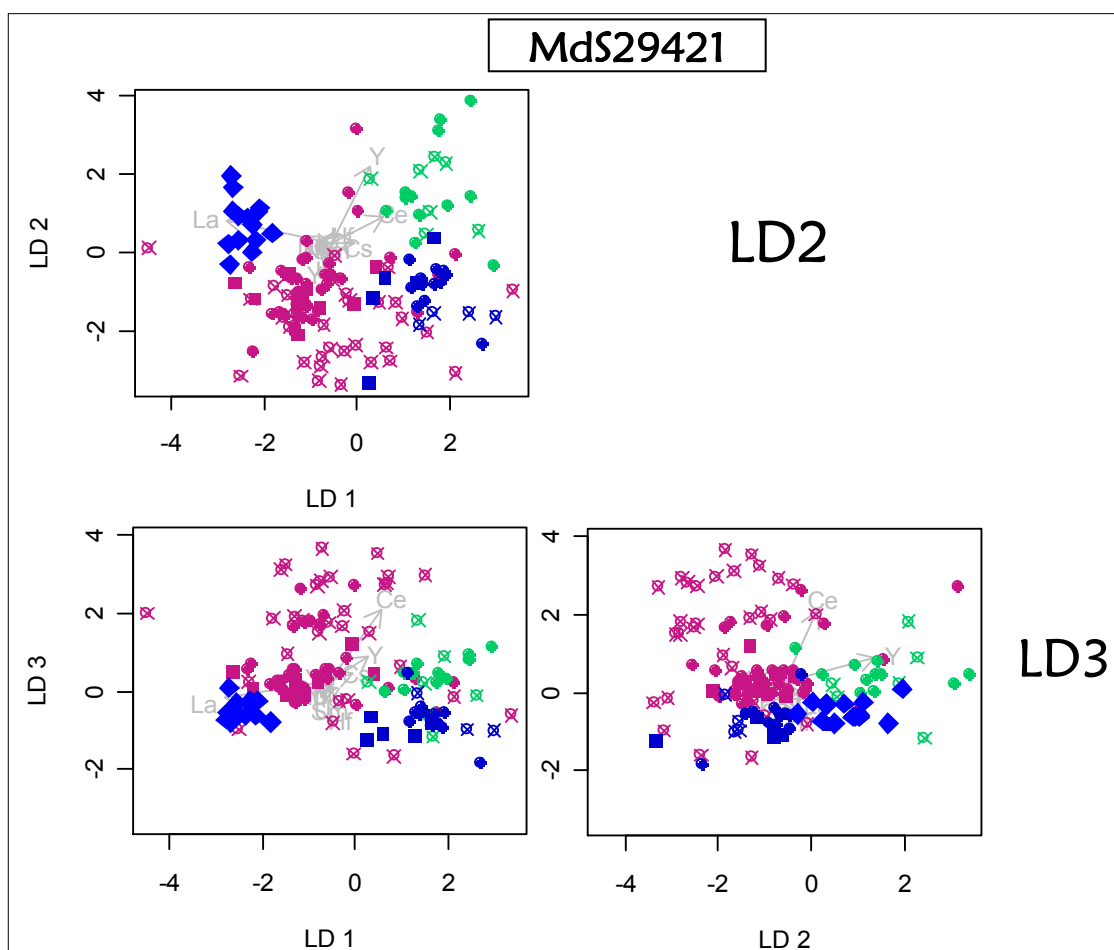


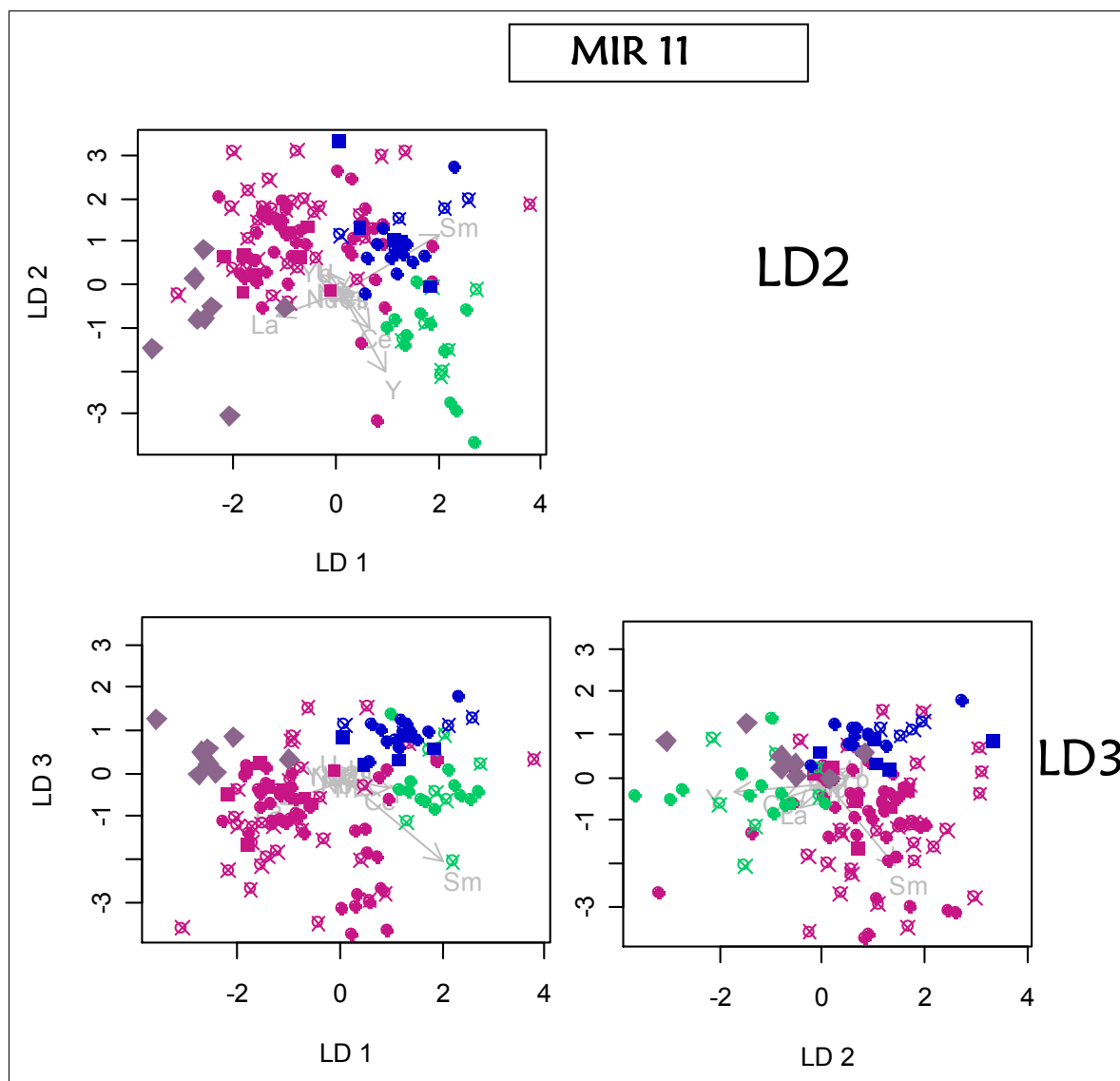
## **Annexes H**

ANALYSE DISCRIMINANTE DES  $X_{ij}$  DES OBJETS MdS29421,  
MIR9 ET MIR11 D'ORIGINE A IDENTIFIER ET DES  
ECHANTILLONS DEFINISSANT L'ARIEGE, LA MONTAGNE  
NOIRE ET L'ANDORRE. PROJECTIONS SUR LES PLANS  
DISCRIMINANTS FORMES PAR LES AXES LD1, LD2, LD3







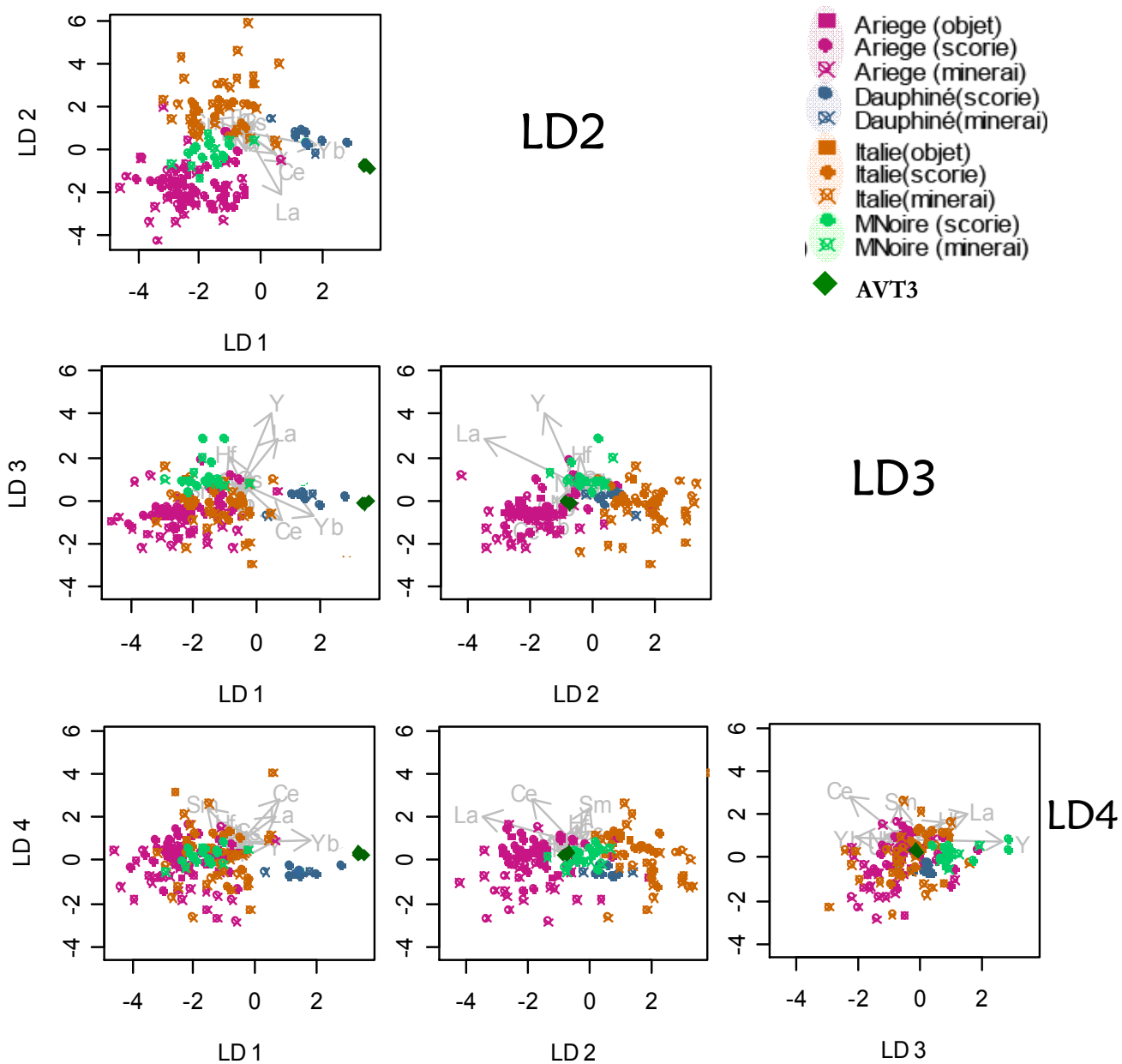


## **Annexes I**

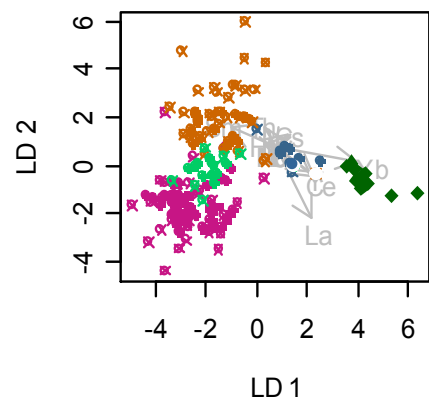
ANALYSE DISCRIMINANTE DES  $X_{ij}$  DES FERS DU PALAIS  
DES PAPES D'AVIGNON D'ORIGINE A IDENTIFIER ET  
DES ECHANTILLONS DEFINISSANT L'ARIEGE, LA  
MONTAGNE NOIRE, LE DAUPHINE ET LA LOMBARDIE.  
PROJECTIONS SUR LES PLANS DISCRIMINANTS FORMES  
PAR LES AXES LD1, LD2, LD3, LD4



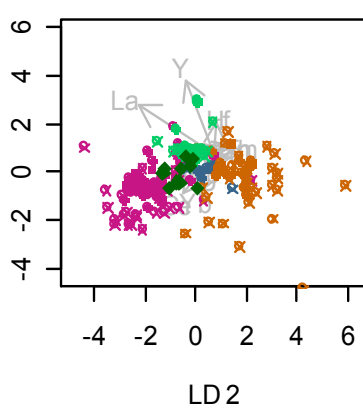
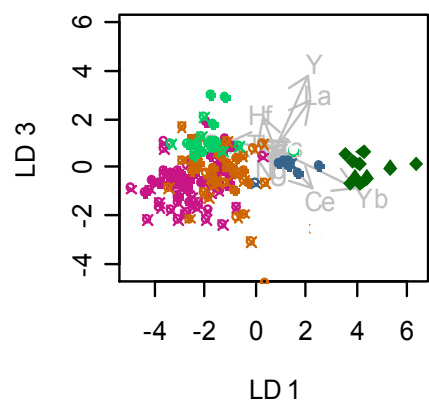
# AVT3



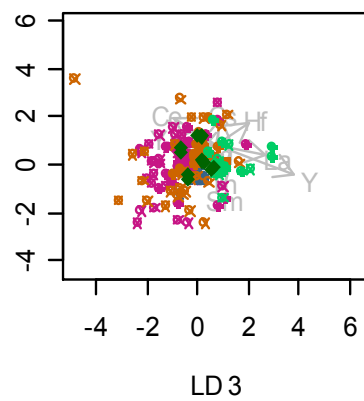
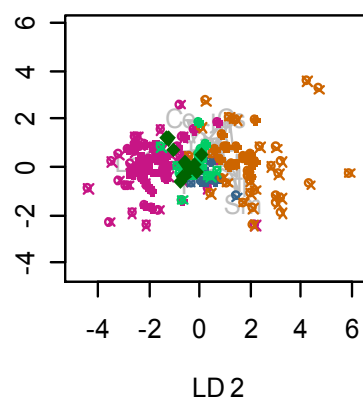
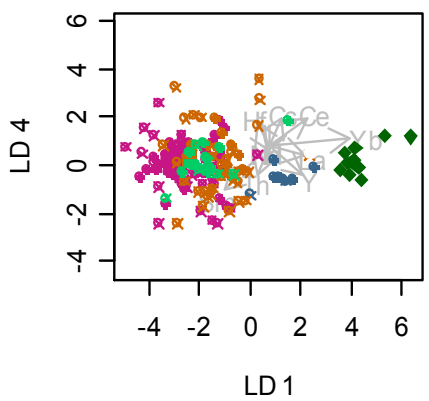
## AVT4



LD2

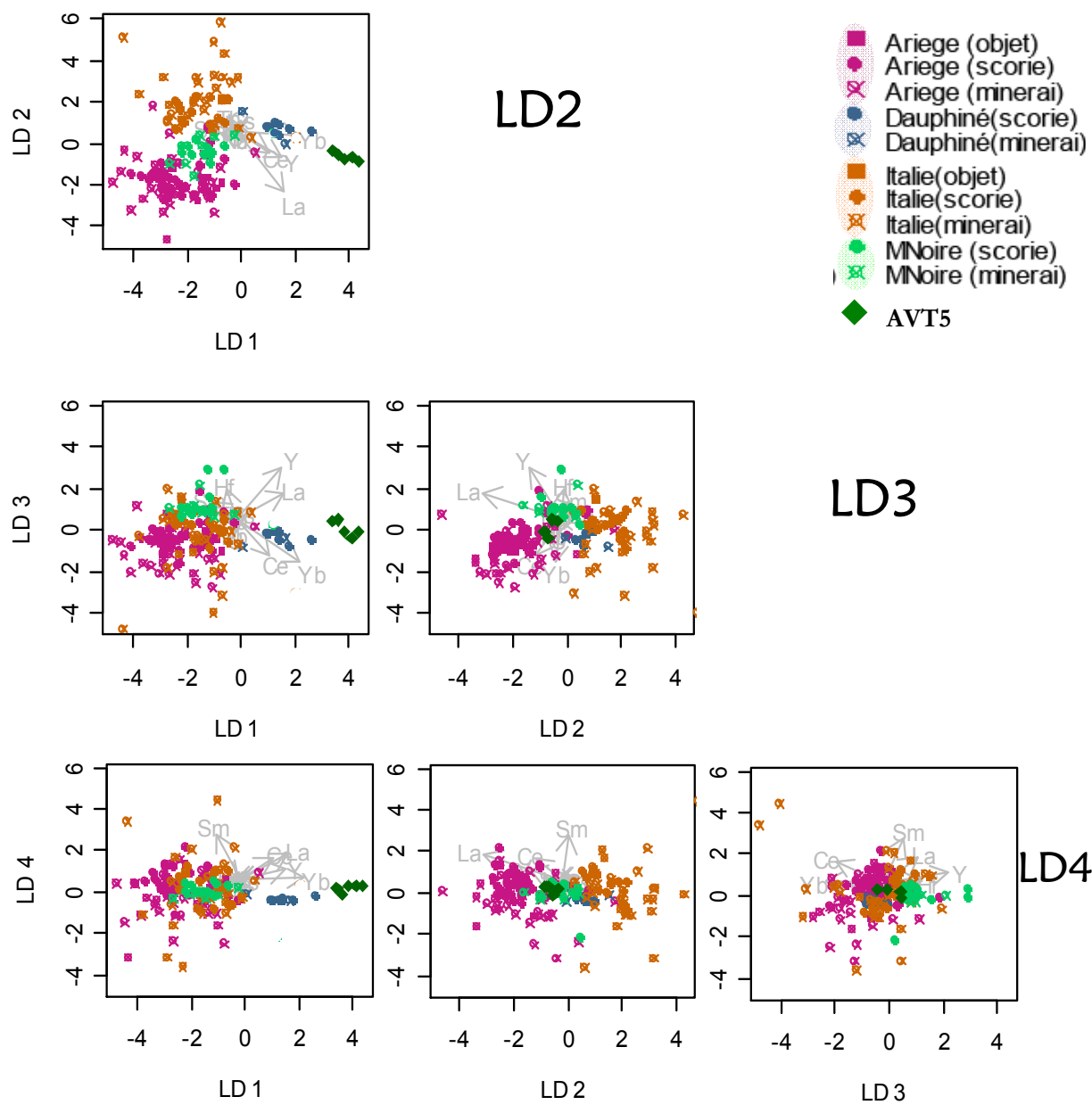


LD3



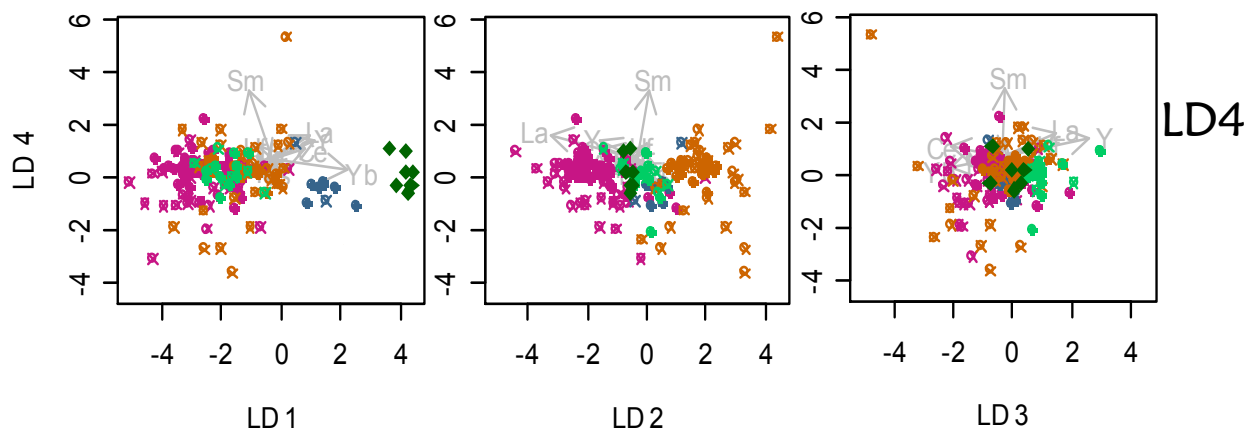
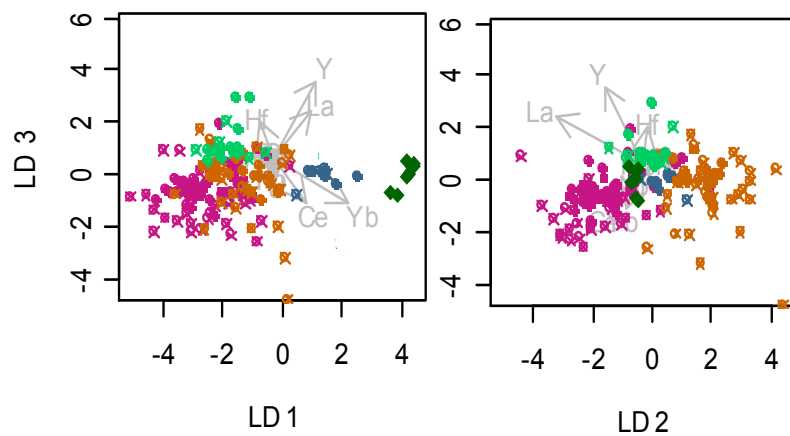
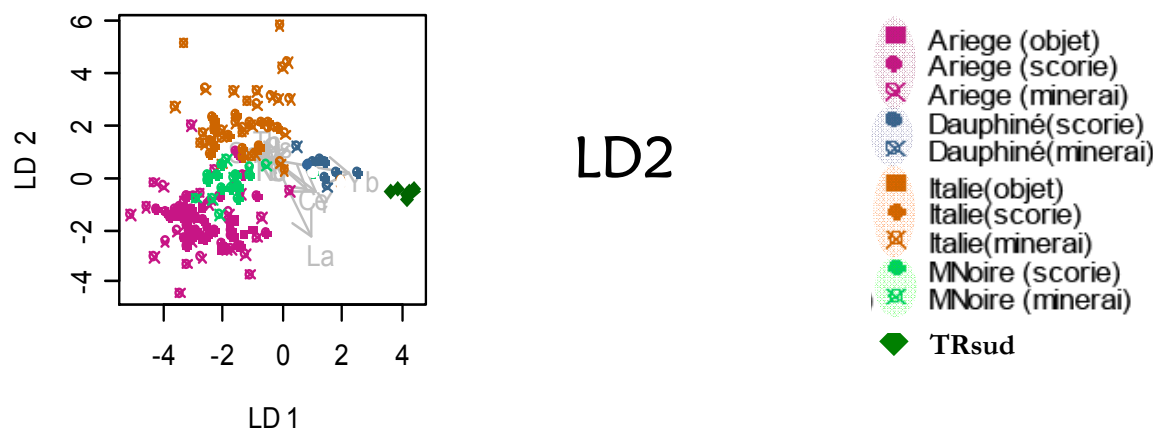
LD4

# AVT5

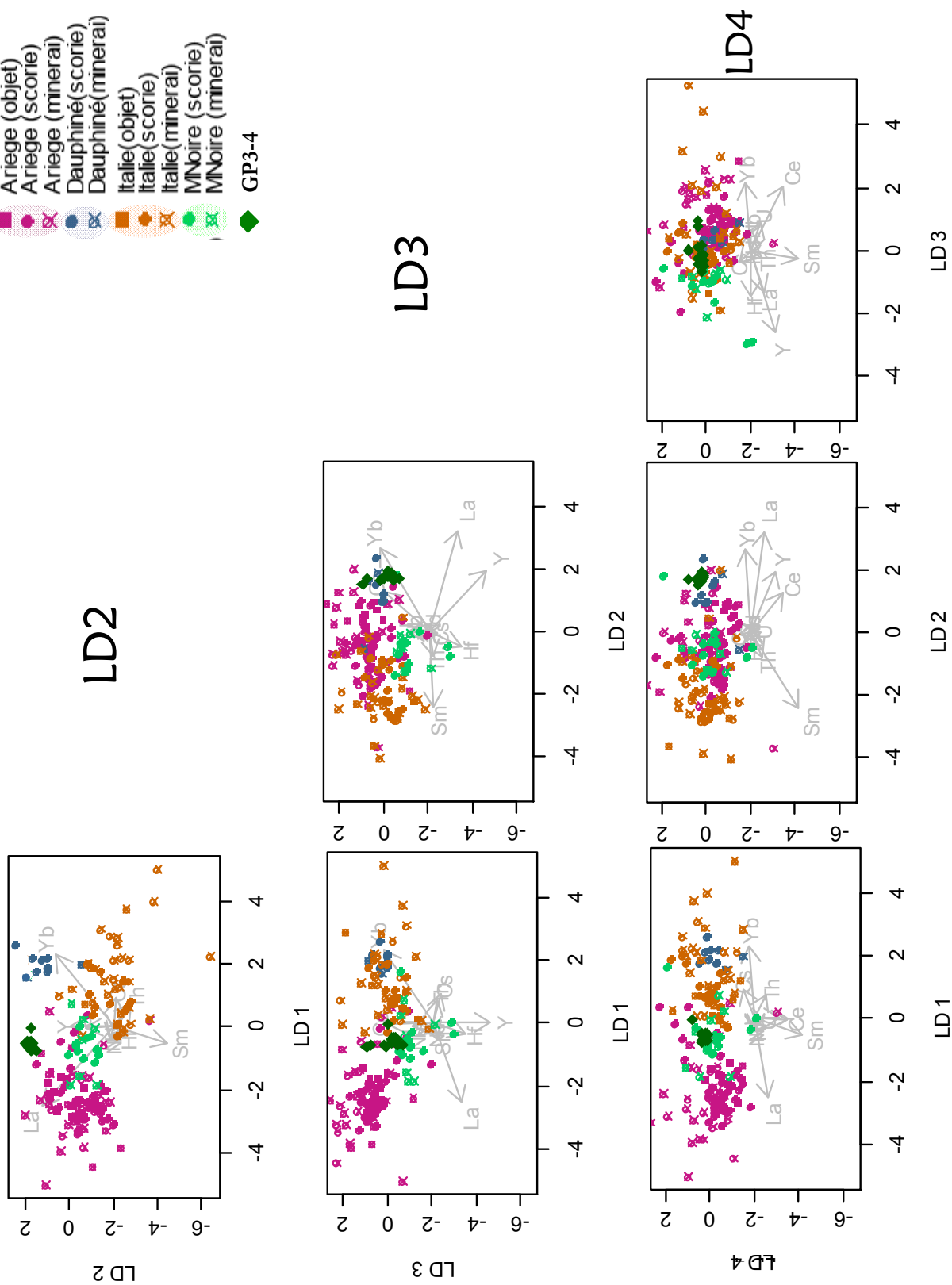




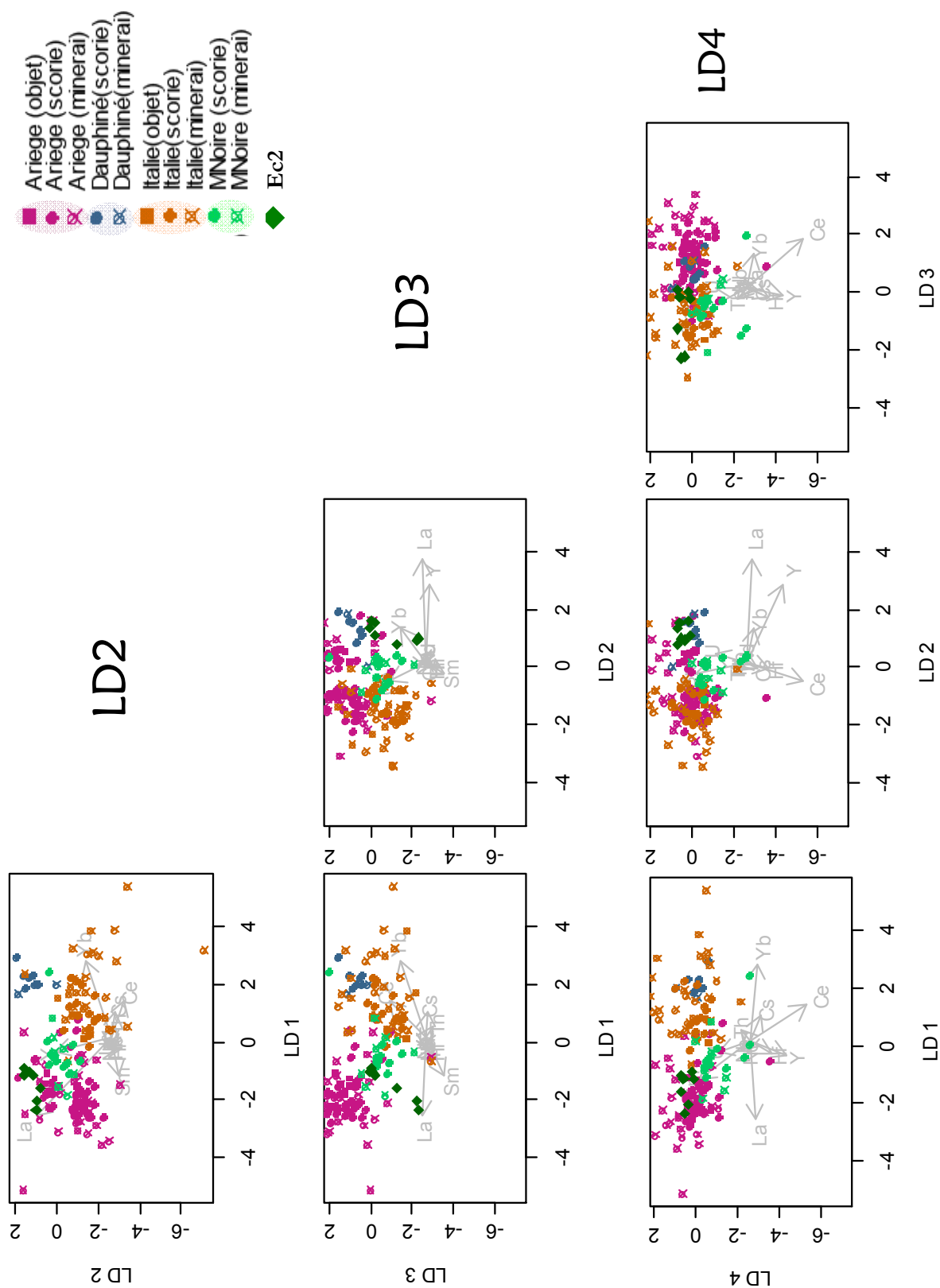
TRsud



## GP3-4

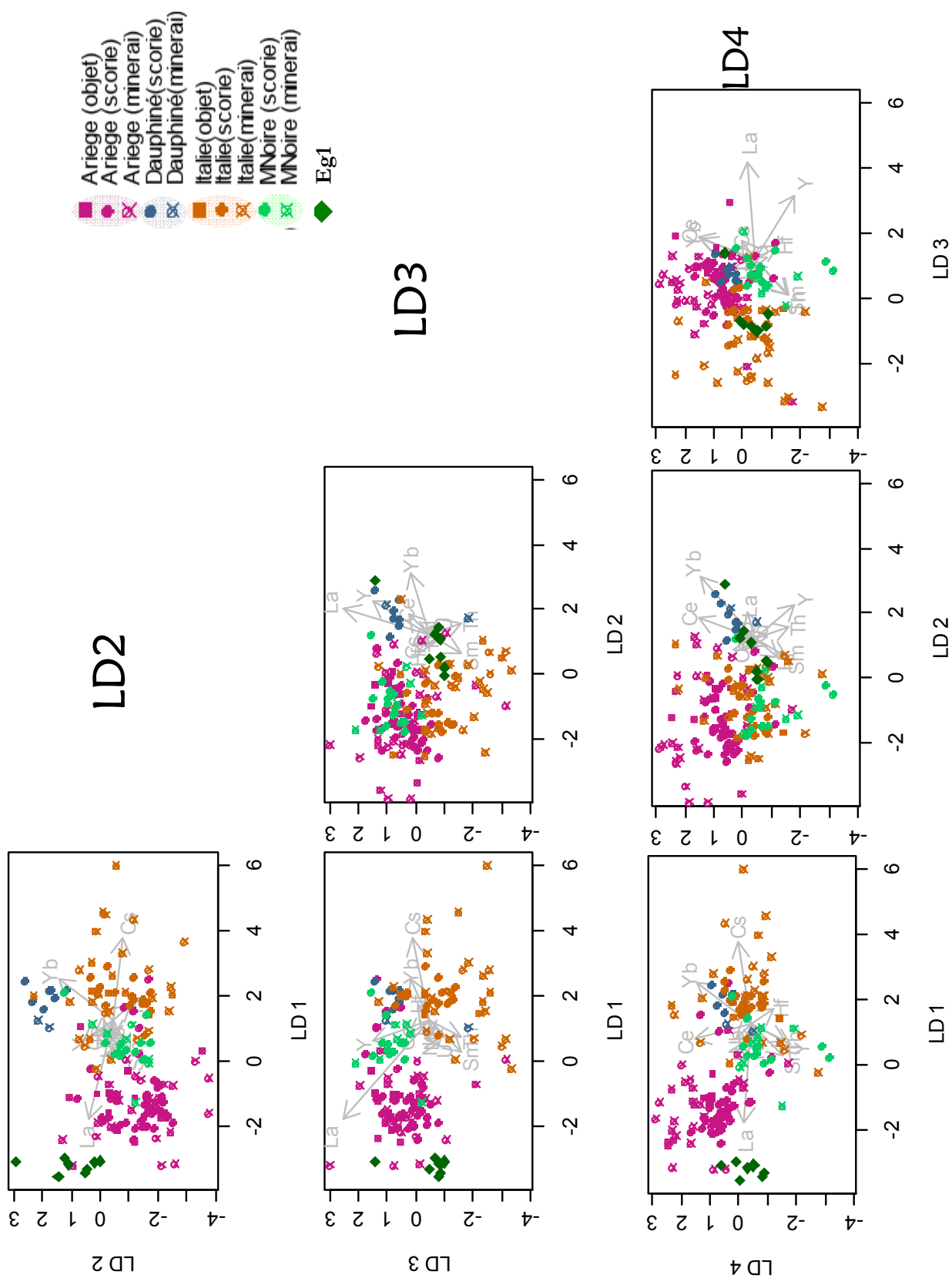


**Ec2**

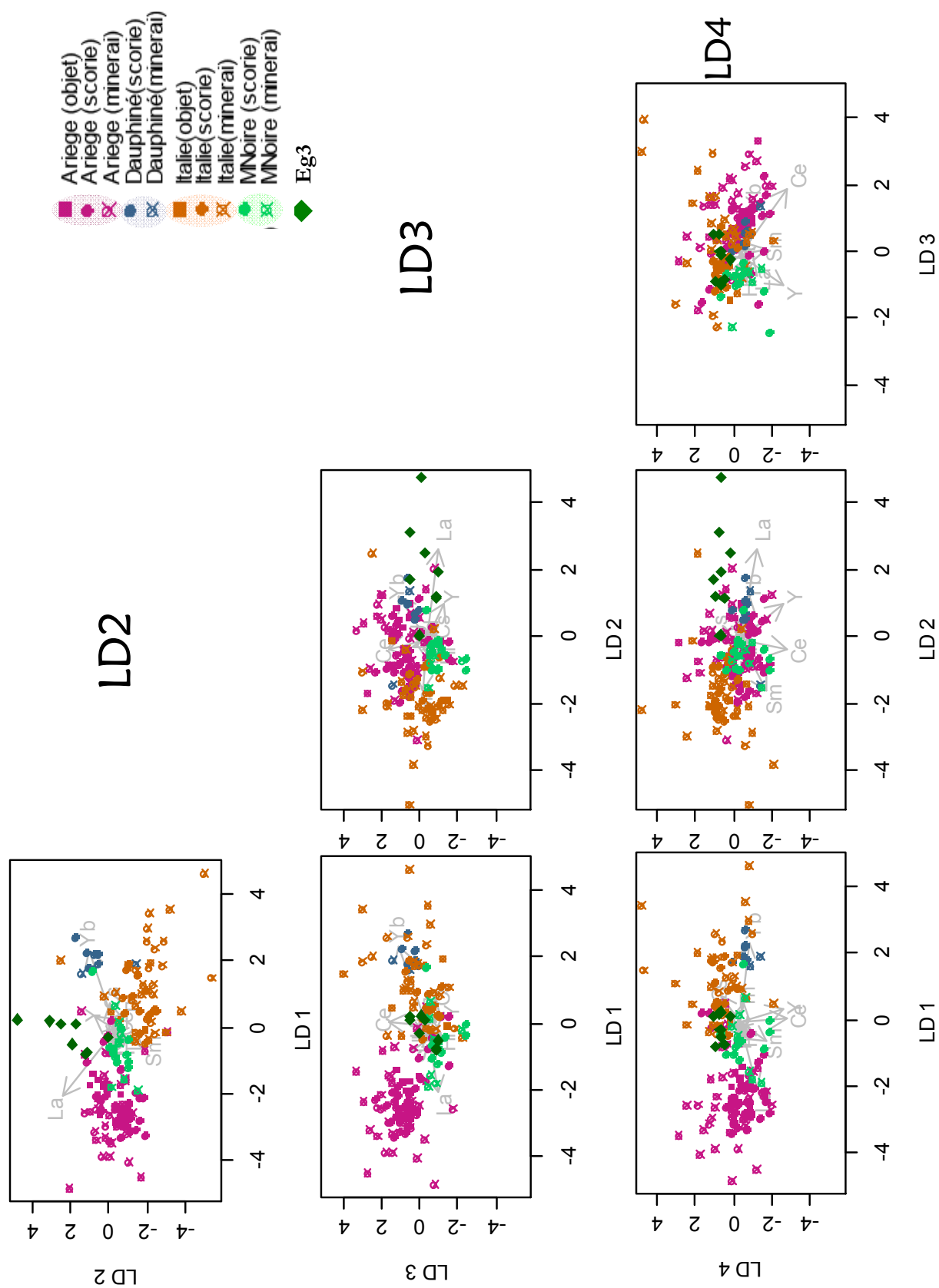




Eg1



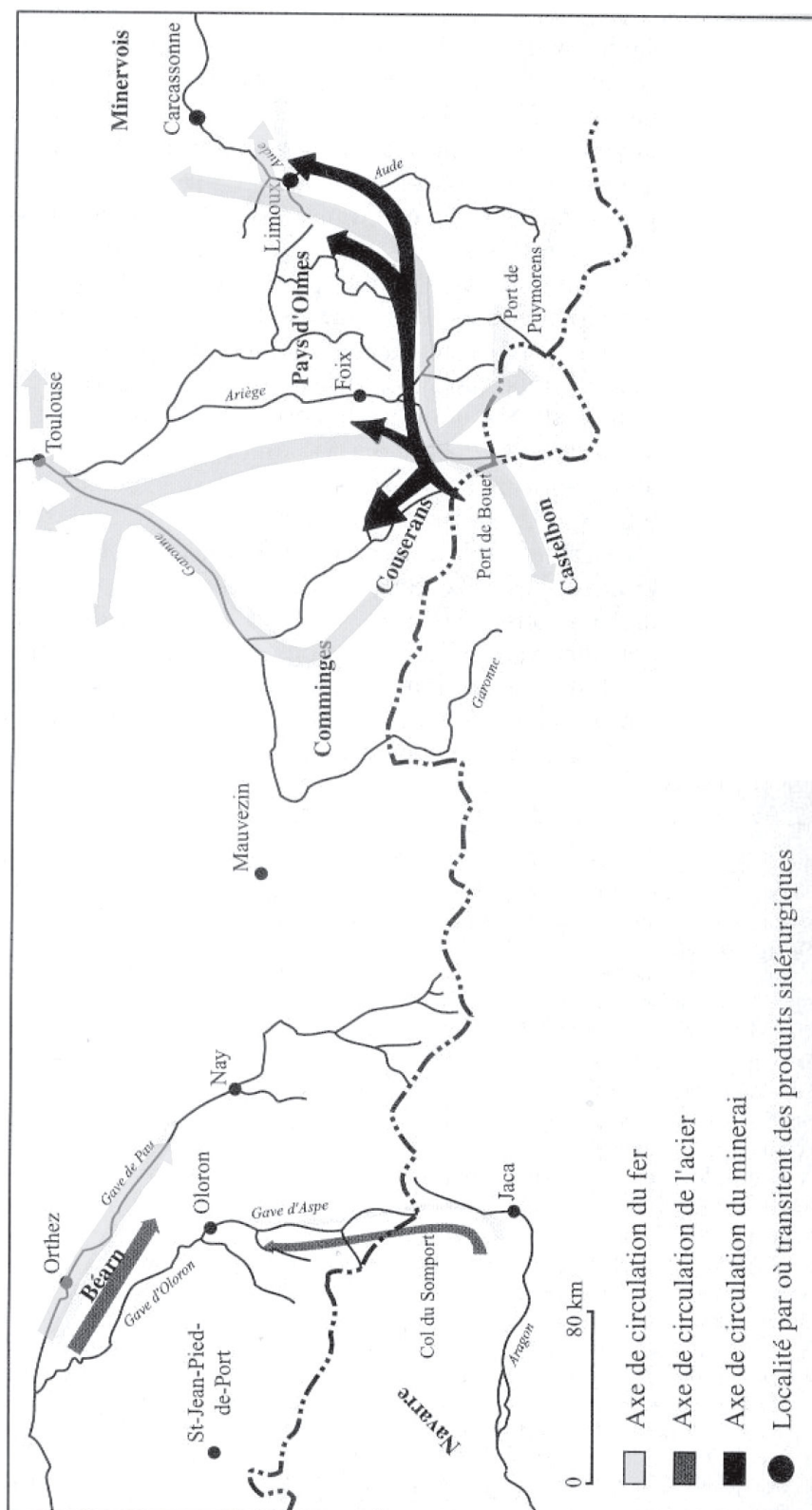
Eg3





## Annexe J

COMMERCE DU MINÉRAI ET DES PRODUITS SIDÉRURGIQUES  
FIN XIV<sup>e</sup> – MILIEU XV<sup>e</sup> SIÈCLE (Verna, 2001)







## Annexe K

### ANALYSES ICP-MS RÉALISÉES AU LABORATOIRE DES MÉCANISMES ET TRANSFERTS EN GÉOLOGIE

L'appareillage du L.M.T.G. est un ICP-MS quadripolaire, Perkin-Elmer Elan 6000, couplé à un laser du type Nd :YAG de longueur d'onde de 266 nm (Coustures *et al.*, 2003). Dans le cadre de nos analyses, le diamètre du cratère dû à l'ablation est de 20µm au point focal, tandis que le temps d'acquisition est de 80 secondes. Le standard interne considéré pour ces analyses est l'élément majeur aluminium. Une seule ablation est réalisée sur les inclusions. Comme pour les analyses menées à Orléans, la calibration a été réalisée à l'aide d'un standard NIST 612.

Pour traiter les résultats, nous avons travaillé directement sur les profils de concentrations obtenus en temps réel. Le signal brut a été intégré uniquement sur la durée de prélèvement de l'inclusion. Les signaux obtenus sont apparus courts et faibles, en raison de la petite taille des inclusions, ce qui limite la possibilité de quantifier un nombre important d'éléments traces. Seuls les plus concentrés ont pu être ainsi dosés. Le tableau ci-dessous résume les éléments qui ont pu être quantifiés pour les trois échantillons d'armures.

**Tableau K.5 – Bilan des éléments traces quantifiés par LA-ICP-MS sur les échantillons d'armures W.C A.143, W.C A.144 et W.C A.235. Le chiffre entre parenthèses indique le nombre d'inclusions pour lesquelles la teneur élémentaire a pu être quantifiée**

Echantillons	Eléments quantifiés	
	pour les 3 échantillons	Eléments parfois quantifiés
W.C A.143	Y. Nb. Ba. La.	Sc(1). Cs(4). Nd(8). Sm(1). Eu(1). Yb(2). Th(7). Hf(1)
W.C A.144	Ce. Ti. V. Cr.	Cs(1). Nd(2). Tb(1). Yb(3). Hf(3). U(1)
W.C A.235	As. Rb. Sr. Zr	Be(2). Cs(1). Ta(1). U(2)



## Annexe L

### ÉTUDE DE LA PROVENANCE D'OBJETS RETROUVÉS À MILAN ET EN PIÉMONT

Trois pièces métalliques d'origine inconnue ont été retrouvées à Milan et en Piémont, à proximité de l'espace lombard étudié. Nous avons trouvé, par là même, l'occasion d'appliquer et tester l'approche multivariée mise en place dans ce travail de thèse à l'espace de production lombard.

Ces trois objets sont datés de l'Antiquité tardive et du XVI<sup>e</sup> siècle<sup>6</sup>. Ils correspondent à l'ancre d'une maison du XVI<sup>e</sup> siècle du village de Bugnate en Piémont, près du Lac d'Orta, et deux lingots collectés près de Milan (Figure L.6 et Tableau L.6). Ces derniers ont été mis au jour lors de la fouille Via Moneta.



Figure L.6 – Objets d'origine à identifier retrouvés à Milan et en Piémont

Tableau L.6 – Corpus des objets retrouvés en Lombardie et étudiés dans ce travail

Echantillons	Provenance	Description	Métallographie	Datation
Clé16	Village de Bugnate	Clé	Hétérogène : ferritique à 0,8% de C	XVI <sup>e</sup> s.
US1660	Milan- Via Moneta US1660	Lingot	Hétérogène : ferritique à 0,8% de C	500-600 A.D*

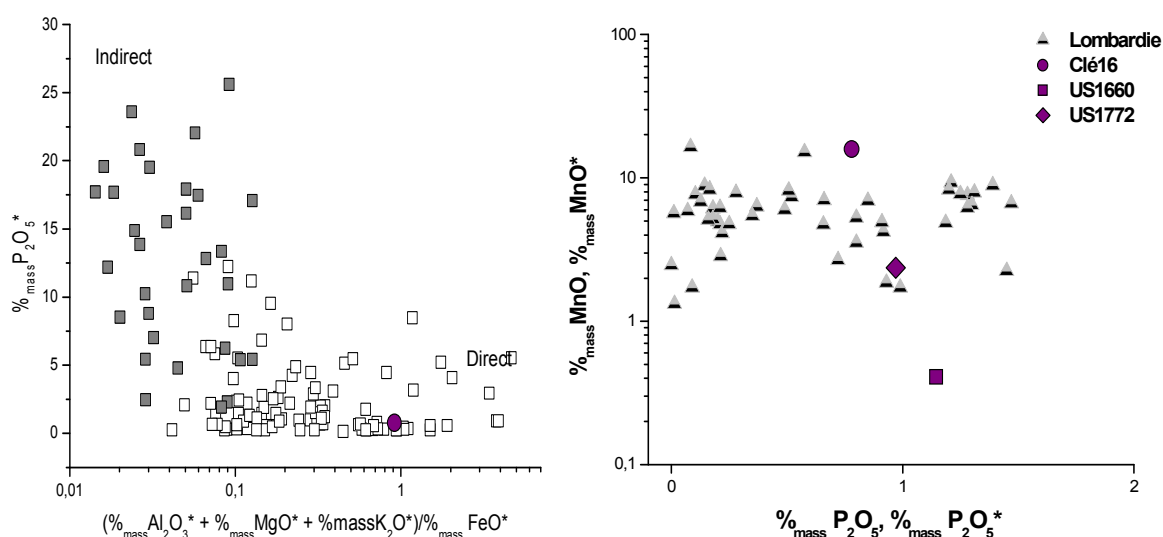
<sup>6</sup> Objets collectés par M. Tizzoni et confiés pour analyse.

US1772	Milan- Via Moneta US1772	Lingot	Hétérogène : ferritique à 0,8% de C	0-100 A.D*
--------	-----------------------------	--------	--	------------

\* Datations actuellement en cours de révision

Ces objets pourraient avoir été produits en Lombardie, zone proche d'une centaine de kilomètres. Dans une première approche, la comparaison de leurs signatures avec celle de cet espace sidérurgique permettra de tester cette hypothèse.

Rappelons que seuls les objets issus de la filière directe contiennent des inclusions susceptibles de porter les traces de la signature chimique du minerai d'origine. Pour l'échantillon datant du XVI<sup>e</sup> siècle, la question du procédé d'élaboration peut se poser<sup>7</sup>. Ainsi, comme évoqué dans la partie méthodologique du Chapitre IV § V.1, nous utilisons l'abaque proposé par Dillmann & L'Héritier (2007) permettant de distinguer les objets issus de la filière directe et indirecte. Celui-ci révèle que l'objet se place dans le domaine du procédé direct (Figure L.7; Gauche). L'étude de la signature chimique de cet échantillon peut donc être envisagée. Les analyses en éléments majeurs sont reportées dans l'Annexe N.9<sup>8</sup>. La comparaison des compositions en oxydes de manganèse et de phosphore des inclusions des objets avec celles des échantillons définissant la Lombardie montre qu'un des objets, US1660, ne peut provenir de l'espace sidérurgique lombard, en raison de la faible teneur en manganèse détectée ( $<0,5\ \%_{\text{mass}} \text{MnO}^*$ ) (Figure L.7 ; Droite). Dans ce qui suit, nous ne considérerons donc pas la signature en éléments traces de cet objet dans l'analyse multivariée.



**Figure L.7 – (Gauche): Discrimination des procédés pour les inclusions de l'objet Clé16<sup>9</sup>. (Droite): Comparaison des teneurs absolues en oxydes de manganèse et phosphore dans les inclusions des objets et les échantillons définissant la signature lombarde (EDS)**

<sup>7</sup> En effet, même si des traces de martelage sont visibles sur la clé, l'aspect régulier de la clavette pose plus de questions.

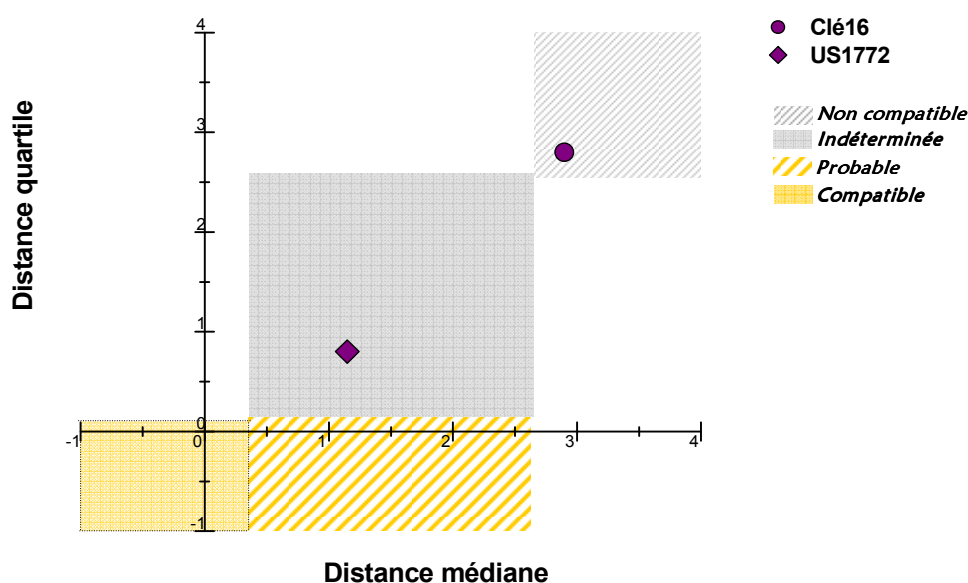
<sup>8</sup> A titre indicatif, notons que les inclusions de l'échantillon Clé16 contiennent des quantités notables en titane ( $\sim 0,7\ \%_{\text{mass}}$ ) et en soufre ( $\sim 0,6\ \%_{\text{mass}}$ ).

<sup>9</sup> Pour l'échantillon Clé16 uniquement, le point représente une composition moyenne pondérée.

Le tableau ci-dessous réunit les résultats de l'analyse par approche multivariée réalisée selon la démarche n°1 de notre méthodologie (voir Chapitre IV § V.2) pour les deux échantillons Clé16 et US1772. Les observations tirées des comparaisons des distances médiane et quartile avec celles des domaines de compatibilité avec une origine lombarde dans l'abaque (voir la Figure L.8) mettent en évidence deux résultats différents. Le lingot US1772 présente des distances appartenant au domaine « indéterminé » avec une origine lombarde. Une provenance de cet espace ne peut donc être exclue. En revanche, l'objet Clé16 n'est pas originaire de cette zone sidérurgique.

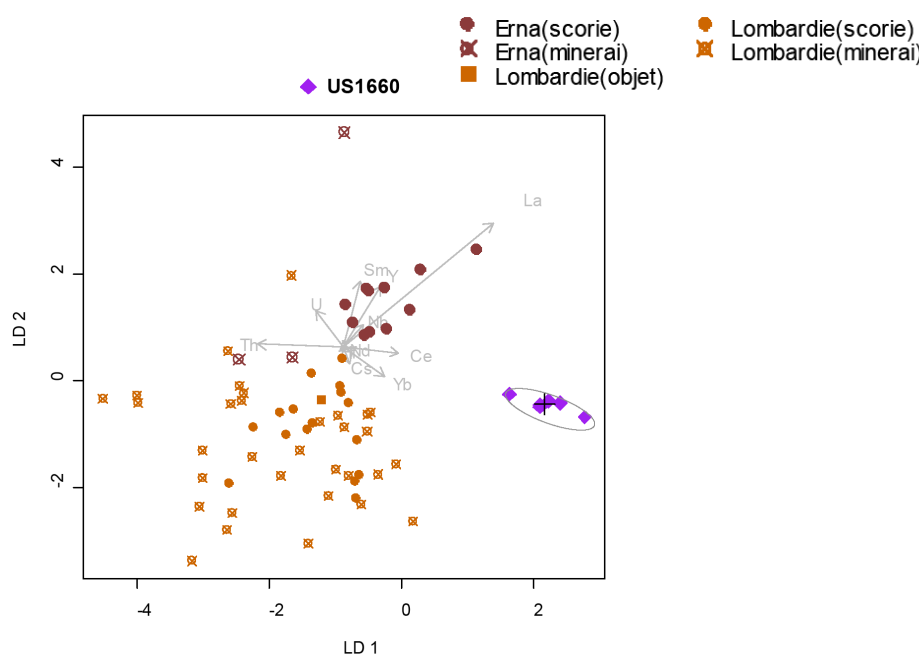
**Tableau L.7 – Distances de la médiane et du premier quartile des Proj.X<sub>OI</sub> au domaine des Proj.X<sub>ES.Lombardie</sub> sur l'axe LD1 pour Clé16 et US1772**

Echantillons		Clé16	US1772
$\mathcal{D}_{méd.}$		2,90	1,15
$\mathcal{D}_{quart.}$		2,80	0,80
$\mathcal{D}_{méd.}$ : distance de la médiane des Proj.X <sub>OI</sub> au domaine des Proj.X <sub>ES.Lombardie</sub>			
$\mathcal{D}_{quart.}$ : distance du troisième quartile des Proj.X <sub>OI</sub> au domaine des Proj.X <sub>ES.Lombardie</sub>			
$\mathcal{D}_{méd.} \leq 0,37$	$0,37 < \mathcal{D}_{méd.}$	$0,37 < \mathcal{D}_{méd.} < 2,75$	$\mathcal{D}_{méd.} \geq 2,75$
$\mathcal{D}_{quart.} \leq 0,19$	$\mathcal{D}_{quart.} < 0,19$	$0,19 < \mathcal{D}_{quart.} < 2,60$	$\mathcal{D}_{quart.} \geq 2,60$
Compatible	Probable	Indéterminé	Non compatible



**Figure L.8 – Compatibilité avec une origine lombarde pour les objets Clé16 et US1772 en fonction des distances médiane et quartile**

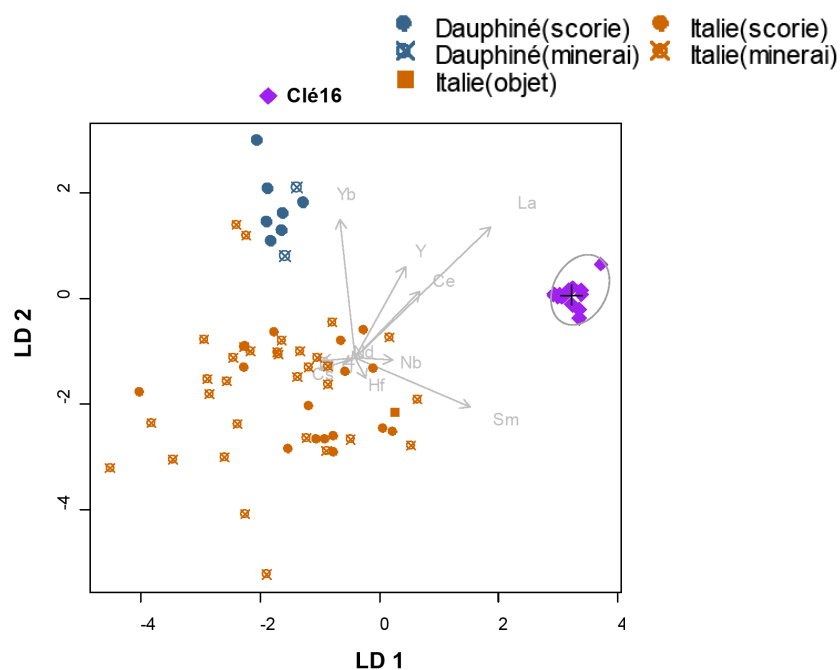
► Nous avons montré en début de cette annexe, que l'échantillon nommé US1660 ne provenait pas de l'espace lombard étudié car ces inclusions contenaient trop peu de manganèse ( $\sim 0,41\%_{\text{mass}}$  de MnO) en comparaison des échantillons lombards. A ce titre, il faut souligner qu'à l'ouest de la Lombardie existe une zone de minéralisation particulière que nous n'avons pas incluse dans l'espace lombard étudié ici: les gisements du Piani d'Erna. Ces derniers, situés près de Lecco, ne possèdent pas les mêmes caractéristiques que ceux couramment rencontrés dans la zone bergamasque, à savoir des gisements de minerais carbonatés riches en oxydes de manganèse. Les minéralisations de cette région sont atypiques et les minerais de fer ne contiennent pas de manganèse. C'est pourquoi, d'après la démarche n°1 de la méthodologie mise en place, nous avons souhaité confronter les données inclusionnaires du lingot US1660 à celles des minerais et scories du Piani d'Erna<sup>10</sup>. Les projections obtenues à partir de l'analyse multivariée appliquée aux variables des échantillons définissant la Lombardie dans ce travail, le Piani d'Erna et le lingot US1660 sont présentées dans le plan discriminant (LD1, LD2) (Figure L.9). Les domaines de projection des observations des différentes classes sont clairement isolés. Ainsi, les minerais du Piani d'Erna n'ont pu, non plus, être à l'origine du lingot.



**Figure L.9 – Analyse discriminante des  $X_{ij}$  des échantillons définissant la Lombardie, le Piani d'Erna, et du lingot US1660 sur le plan discriminant (LD1,LD2)**

<sup>10</sup> Les données élémentaires utilisées ici, sont tirées de la publication Cucini & Tizzoni (2006). *Gli scarti della produzione siderurgica*. p.109-110. Pour plus de renseignements sur les recherches archéométallurgiques menées dans cette région, se reporter aux travaux de M. Tizzoni et C. Cucini (2006).

► Enfin, la région du Piémont avoisine celle du Dauphiné. Au XVI<sup>e</sup> siècle, dans cette zone, transitaient des fers provenant des Alpes italiennes mais certainement également du bassin dauphinois. Aussi, il ne nous a pas semblé inutile de comparer, toujours selon la démarche n°1, les signatures chimiques de ces deux zones sidérurgiques avec celle de la Clé retrouvée en Piémont et pour laquelle une origine lombarde a pu être préalablement écartée. Les résultats de l'analyse multivariée sont illustrés dans la Figure L.10. Les projections associées à chacune des classes sont suffisamment distinctes pour mettre en lumière une provenance autre que celles proposées pour l'objet Clé16.



**Figure L.10 – Analyse discriminante des  $X_{ij}$  des échantillons définissant la Lombardie, le Dauphiné, et du lingot US1772 sur le plan discriminant (LD1, LD2)**





## Annexe M

### ÉTUDE DE LA PROVENANCE DE FERS DE CONSTRUCTION DE LA CATHÉDRALE D'AMIENS

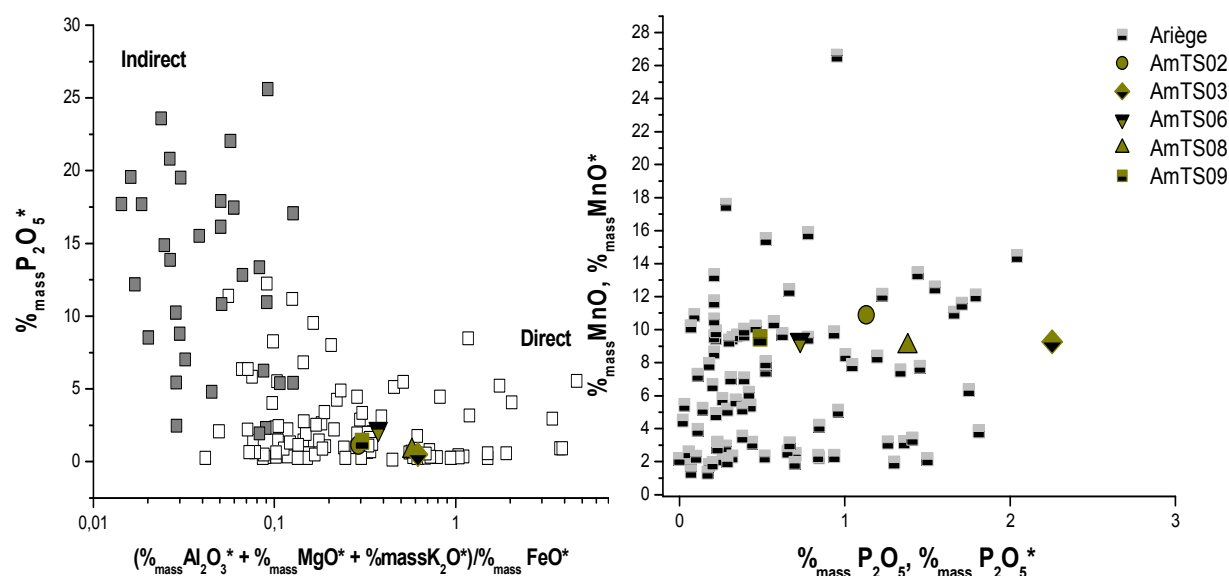
Les comptes de la fabrique de la cathédrale d'Amiens, construite au XIII<sup>e</sup> siècle, font mention de commandes de fer d'Espagne, pour le chaînage du *triforium* de la cathédrale (L'Héritier, 2007). Par conséquent, il semblerait que les fabriques de la cathédrale aient cherché à se procurer ce matériau. Cependant, comme l'affirment certains auteurs, il est « difficile de définir exactement ce qui était vendu sous le nom de fer d'Espagne ». Au-delà d'une simple provenance de la péninsule ibérique, cette appellation peut faire référence à des matériaux de qualité supérieure. D'après L'Héritier (2007), plusieurs types de fer pouvaient être vendus sous cette appellation.

A la fin de la période médiévale, le fer espagnol est vraisemblablement un fer du procédé de réduction directe, provenant des Pyrénées, région qui utilise un minerai manganésifère. Les études effectuées sur les fers d'œuvre de la cathédrale ont montré que, pour certains d'entre eux, les inclusions contenaient une teneur élevée en manganèse. Une provenance ariégeoise n'est donc pas à exclure pour ces chantiers. Il est légitime, sans chercher à se questionner sur l'origine véritable du fer d'Espagne, de comparer les signatures de l'Ariège à celles des fers de construction de la cathédrale d'Amiens.

La plupart des échantillons prélevés sur le chaînage d'Amiens ne sont pas issus du procédé direct<sup>11</sup>. Jusqu'à présent, seuls les prélèvements effectués sur le chaînage situé à l'extrémité du transept sud pourraient correspondre au fer d'Espagne. Ils montrent en effet l'utilisation de fer de réduction directe (Figure M.11 ; Gauche) et leurs inclusions contiennent des teneurs très élevées en manganèse (~10% de MnO), caractéristique de la région pyrénéenne. La Figure M.11 (Droite) montre que les teneurs en cet élément et en phosphore sont en effet comparables à celles présentes dans les échantillons ariégeois.

---

<sup>11</sup> Une soixantaine de prélèvements avait été effectuée par P.Dillmann sur les chaînages du *triforium*. Les analyses métallographiques ont montré que ces fers étaient essentiellement constitués de fer phosphoreux issu de l'affinage de la fonte. Dillmann (2006), *De Soissons à Beauvais : le fer des cathédrales de Picardie, une approche archéométrique*. Dans L'Homme et la Matière. L'emploi du plomb et du fer dans l'architecture gothique. Actes du colloque 2006.



**Figure M.11 – (Gauche) : Discrimination des procédés pour les inclusions des échantillons de la cathédrale d'Amiens (EDS). (Droite): Comparaison des teneurs absolues (moyennes pondérées) en MnO (MnO\*) et  $P_2O_5$  ( $P_2O_5^*$ ) dans les échantillons ariégeois et les inclusions des échantillons d'Amiens (EDS)**

Pour vérifier la compatibilité de ces fers de construction avec une provenance du bassin sidérurgique ariégeois, nous avons utilisé la démarche n°1 de la méthodologie développée pour l'approche multivariée. Etant donné la petite taille des inclusions observées dans le métal des échantillons, seuls deux prélèvements, AmTS02 et AmTS06, ont pu faire l'objet de cette analyse<sup>12</sup>. Ci-dessous, sont présentés les résultats des projections de l'analyse discriminante (Tableau M.8 et Figure M.12). Les valeurs des distances médiane et quartile obtenues sont élevées, nettement supérieures aux valeurs seuils de non compatibilité. Celles-ci nous permettent d'écarter, avec certitude, l'Ariège comme zone de production pour ces fers.

<sup>12</sup> Rappelons que pour les analyses LA-ICP-MS, la taille d'ablation laser utilisée au Centre Ernest Babelon (Orléans) dans une matrice scoritique est d'environ 80  $\mu m$ . Dans ce cas, les inclusions de taille trop petite (<80  $\mu m$ ) ne peuvent être analysées. À propos de la méthodologie de travail pour les analyses ICP-MS par ablation laser, se référer au Chapitre II § III.3.3.

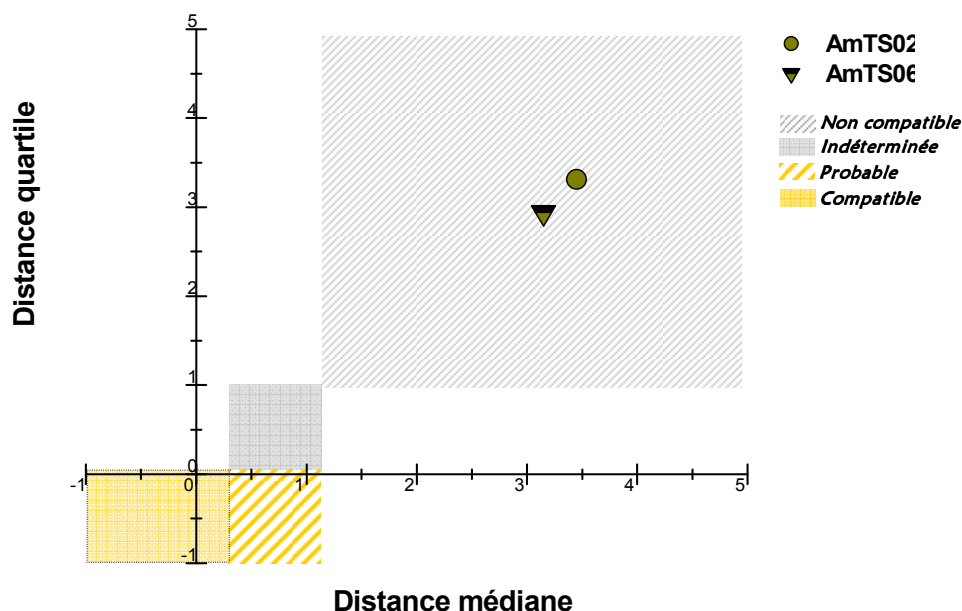
**Tableau M.8 – Distances de la médiane et du troisième quartile des Proj. $X_{OI}$  au domaine des Proj. $X_{ES,Ariège}$  sur l'axe LD1 pour AmTS02 et AmTS06**

Echantillons	AmTS02	AmTS06
$\mathcal{D}_{méd.}$	3,45	3,15
$\mathcal{D}_{quart.}$	3,31	2,94

$\mathcal{D}_{méd.}$  : distance de la médiane des Proj. $X_{OI}$  au domaine des Proj. $X_{ES,Ariège}$ .

$\mathcal{D}_{quart.}$  : distance du troisième quartile des Proj. $X_{OI}$  au domaine des Proj. $X_{ES,Ariège}$ .

$\mathcal{D}_{méd.} \leq 0,27$	$0,27 < \mathcal{D}_{méd.}$	$0,27 < \mathcal{D}_{méd.} < 1,16$	$\mathcal{D}_{méd.} \geq 1,16$
$\mathcal{D}_{quart.} \leq 0,01$	$\mathcal{D}_{quart.} < 0,01$	$0,01 < \mathcal{D}_{quart.} < 0,92$	$\mathcal{D}_{quart.} \geq 0,92$
Compatible	Probable	Indéterminé	Non compatible



**Figure M.12 – Compatibilité avec une origine ariégeoise pour les fers de construction AmTS02 et AmTS06 en fonction des distances médiane et quartile**

Dans la mesure où nous ne disposons que de la signature de la zone ariégeoise, seules des comparaisons avec ce bassin ont pu être réalisées dans ce travail. Il est évident que les signatures chimiques de ces prélèvements devront, par la suite, être confrontées à celle du Pays Basque. Les minerais de cet autre espace pyrénéen sont également caractérisés par de fortes teneurs en manganèse (Serneels, 2002) et les forges basques ont exporté leur fer dans une partie de l'Europe médiévale (Verna, 2001). Si le « fer d'Espagne » a effectivement été utilisé, en faibles quantités néanmoins, sur le chaînage de la cathédrale d'Amiens et si, pour ce cas précis, il désigne réellement une provenance de la péninsule ibérique, c'est donc avant tout

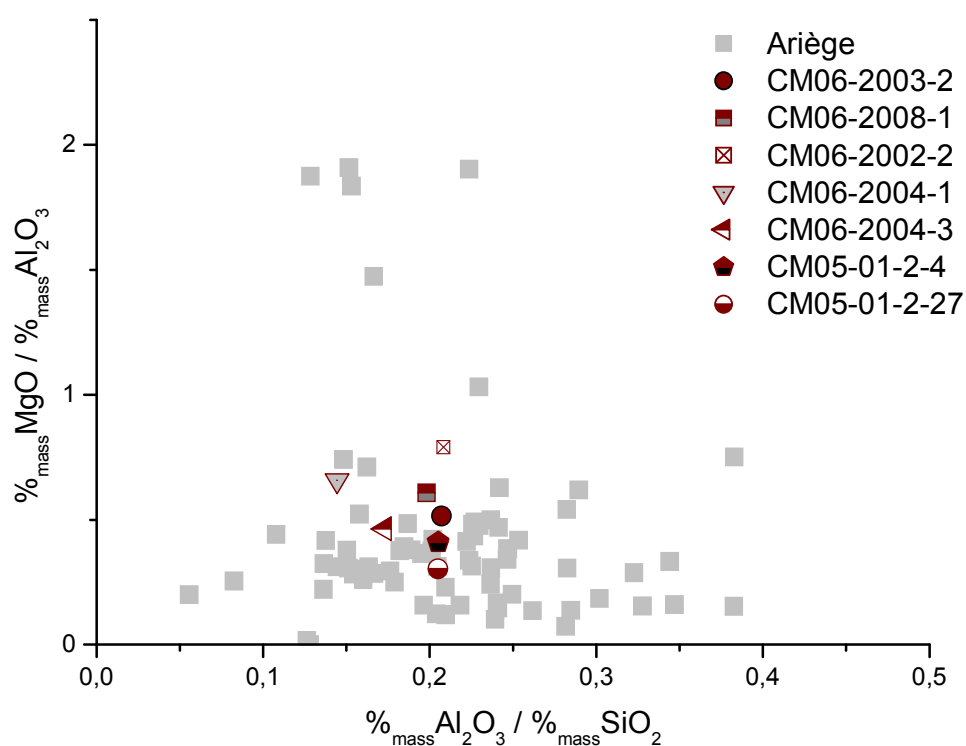
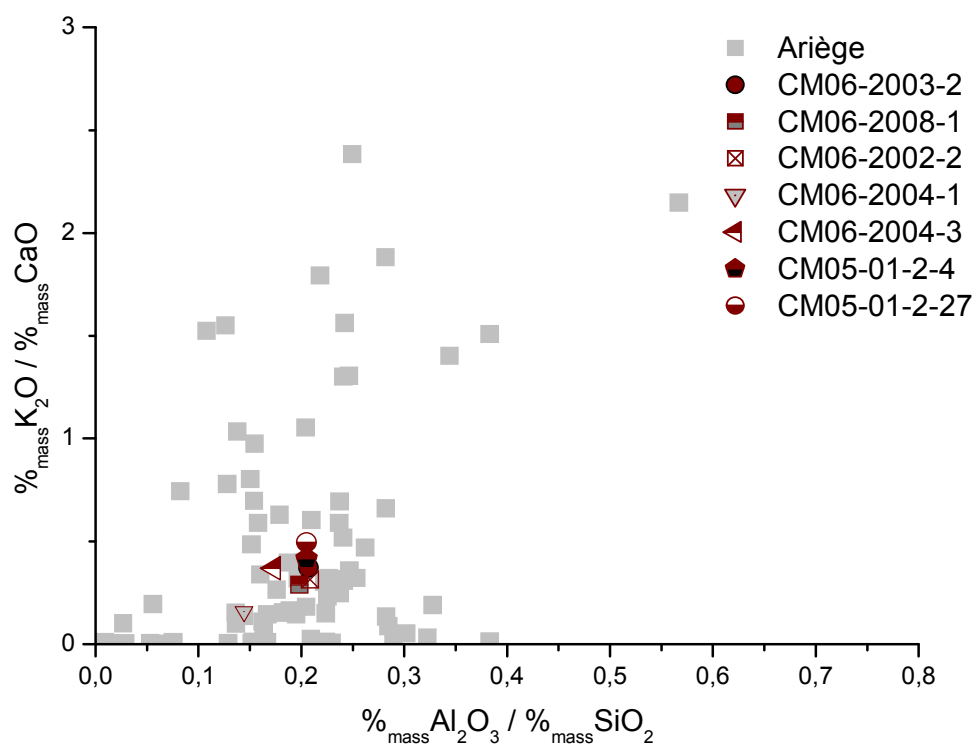
vers cet espace qu'il faudra se tourner. Une étude de plus grande envergure devra donc être menée sur cette partie occidentale des Pyrénées.

## **Annexes N**

COMPARAISONS DES RAPPORTS D'ÉLÉMENTS MAJEURS  
( $\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3/\%_{\text{mass}}\text{SiO}_2$ ,  $\%_{\text{mass}}\text{K}_2\text{O}/\%_{\text{mass}}\text{CaO}$ ,  $\%_{\text{mass}}\text{MgO}/\%_{\text{mass}}\text{Al}_2\text{O}_3$ )  
DANS LES OBJETS ET LES ÉCHANTILLONS ISSUS DES  
ESPACES ARIÉGEOIS ET LOMBARD

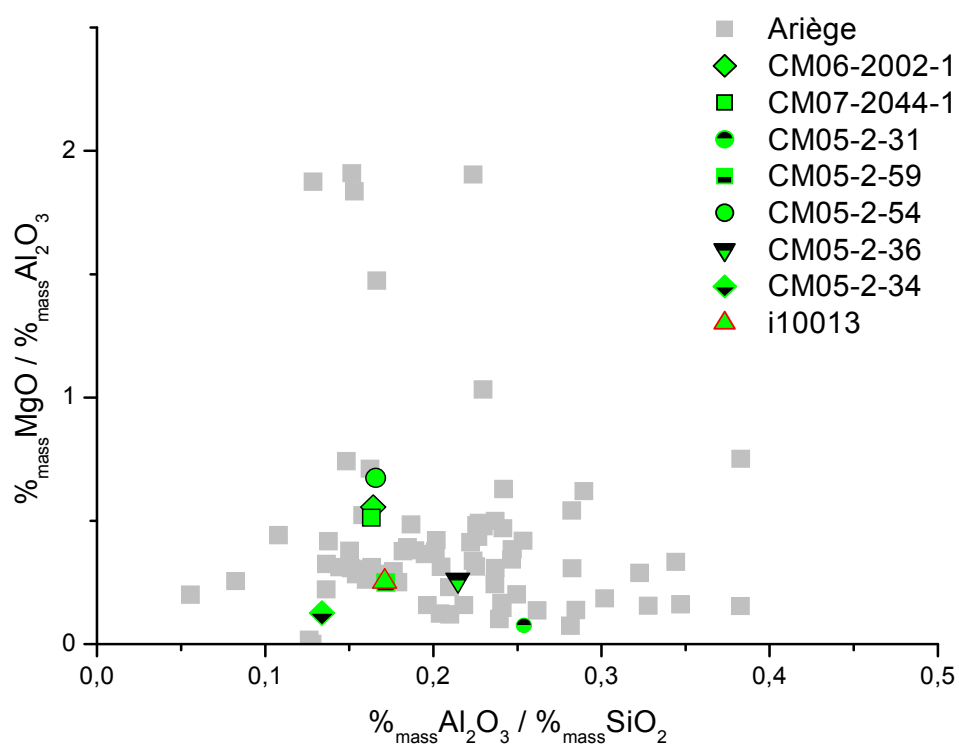
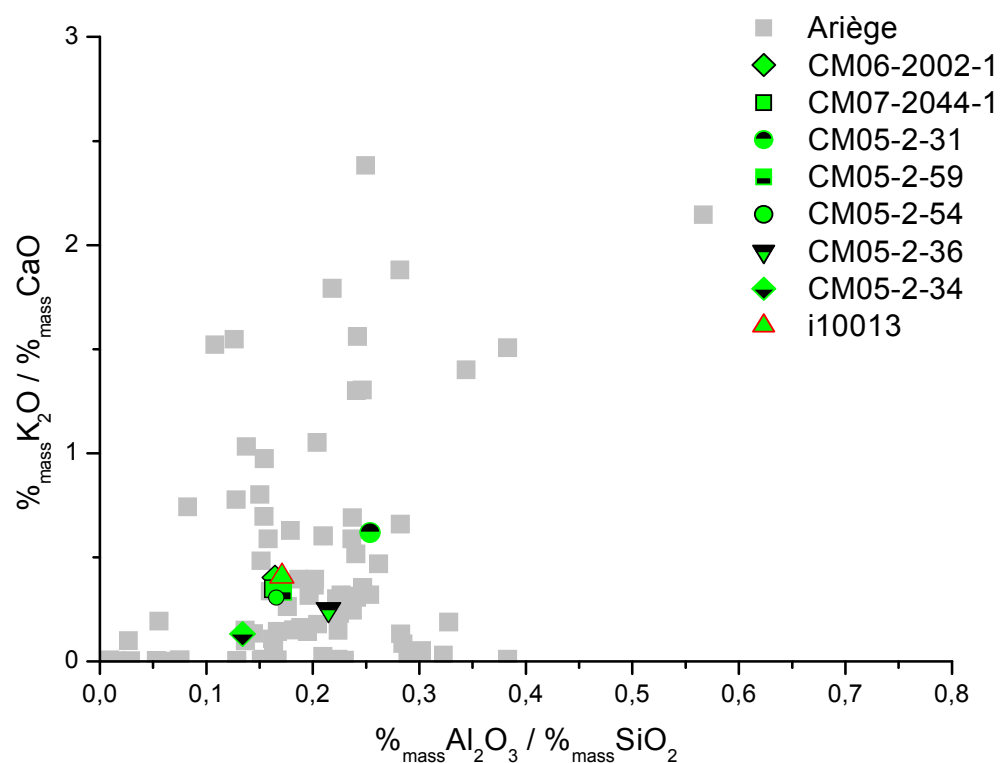


# Annexe N.1 - COMPARAISON DES RAPPORTS DES COMPOSÉS NON RÉDUITS DANS LES OBJETS PRODUITS SUR LE SITE DE CASTEL-MINIER ET LES ÉCHANTILLONS DÉFINISSANT L'ESPACE ARIÉGEOIS

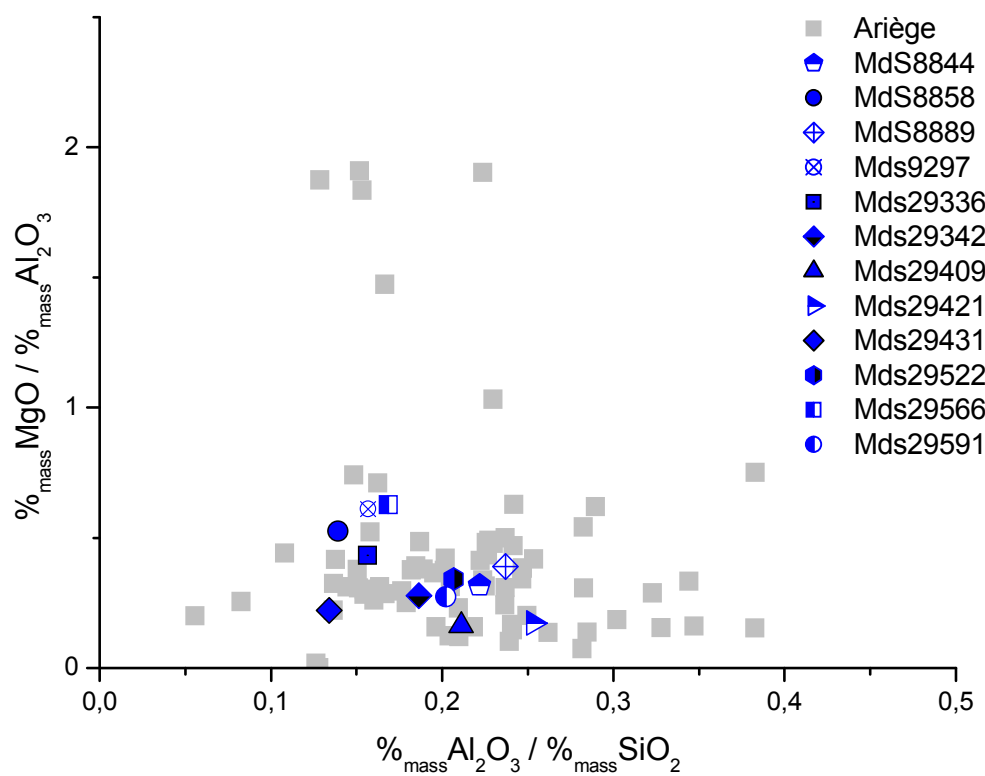
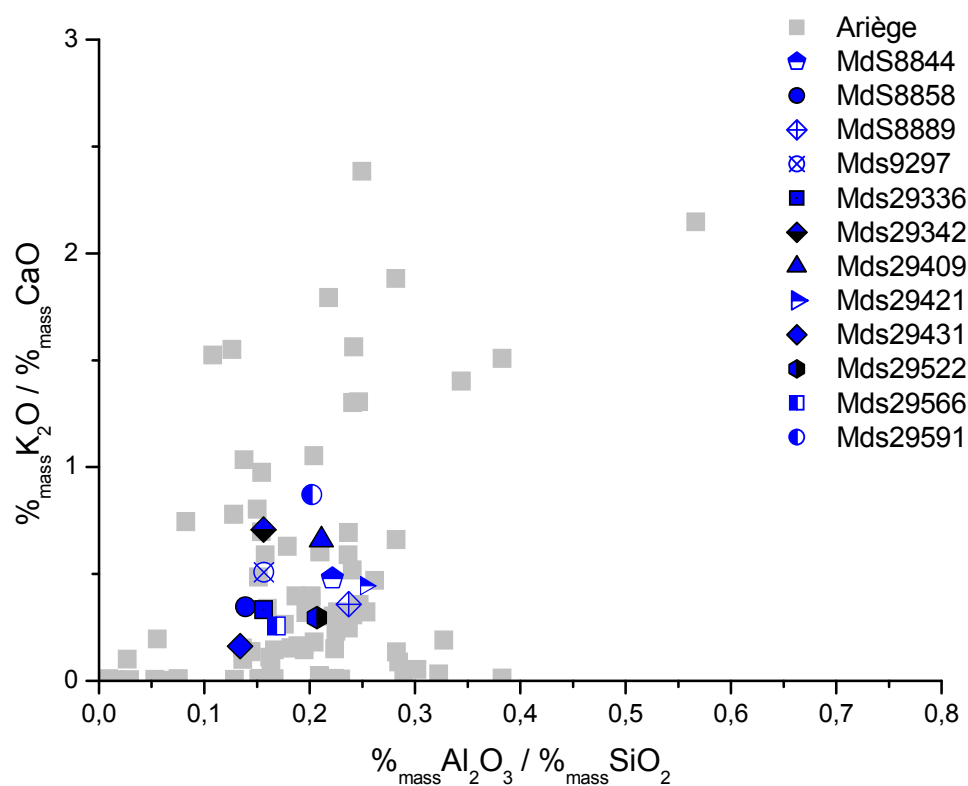




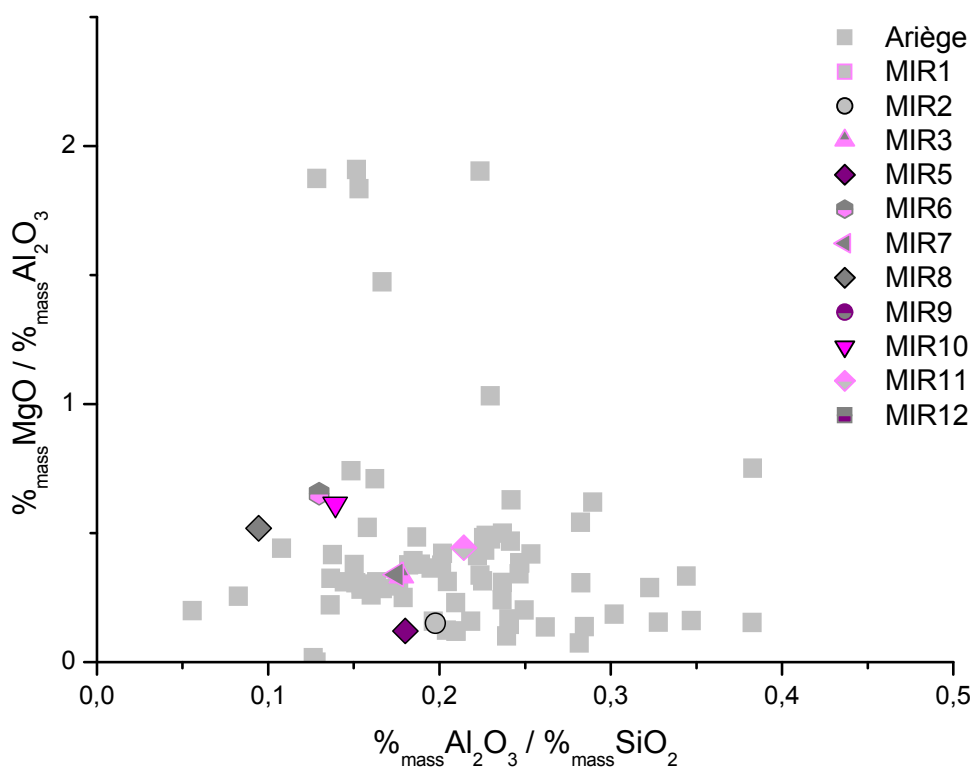
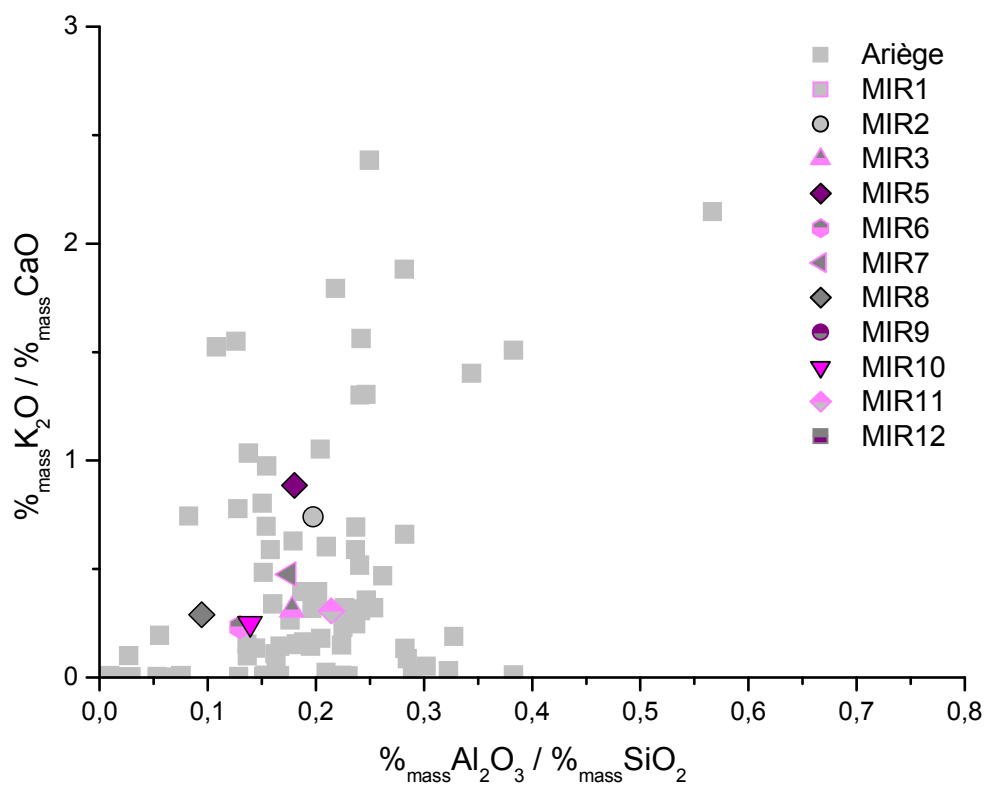
## Annexe N.2 - COMPARAISON DES RAPPORTS DES COMPOSÉS NON RÉDUITS DANS LES OBJETS, D'ORIGINE À IDENTIFIER, MIS AU JOUR À CASTELMINIER ET LES ÉCHANTILLONS DÉFINISSANT L'ESPACE ARIÉGEOIS



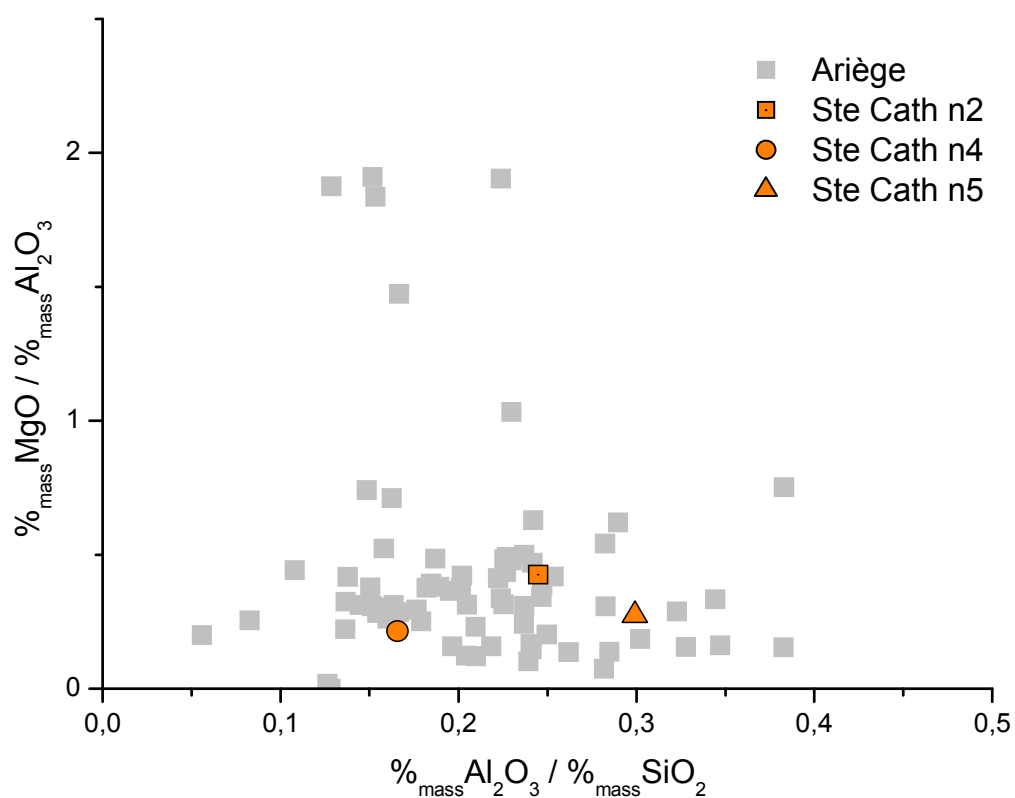
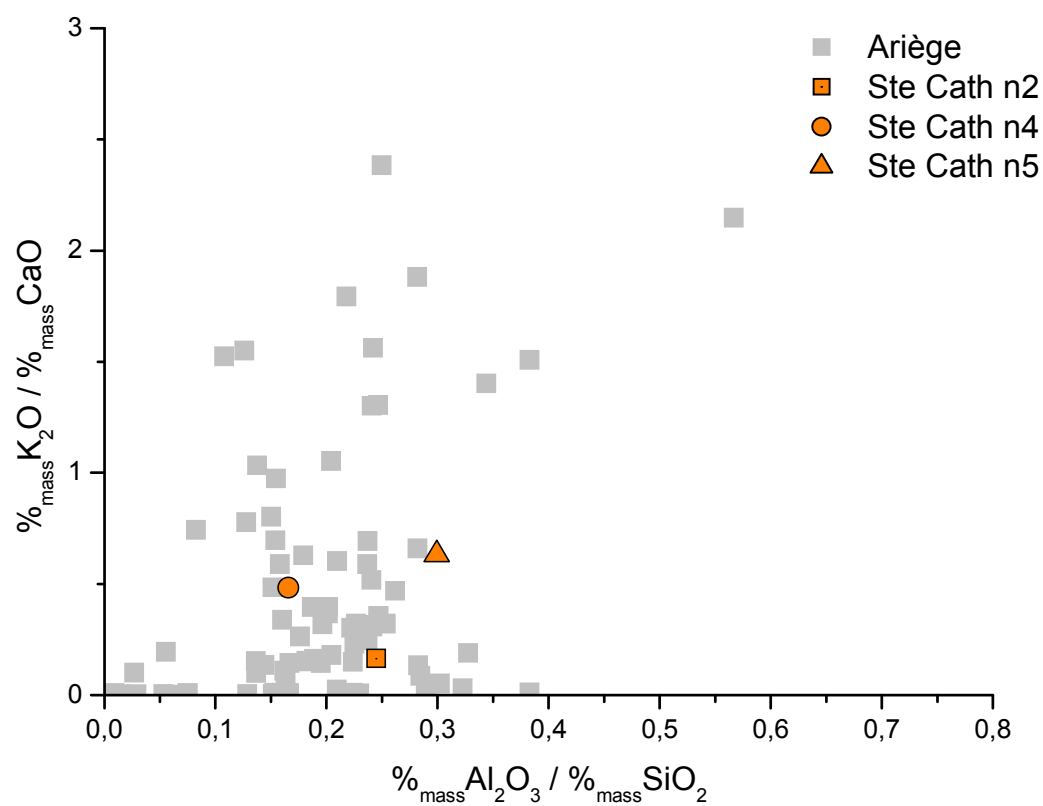
### Annexe N.3 - COMPARAISON DES RAPPORTS DES COMPOSÉS NON RÉDUITS DANS LES OBJETS, D'ORIGINE À IDENTIFIER, MIS AU JOUR À MONTRÉAL-DE-SOS ET LES ÉCHANTILLONS DÉFINISSANT L'ESPACE ARIÉGEOIS



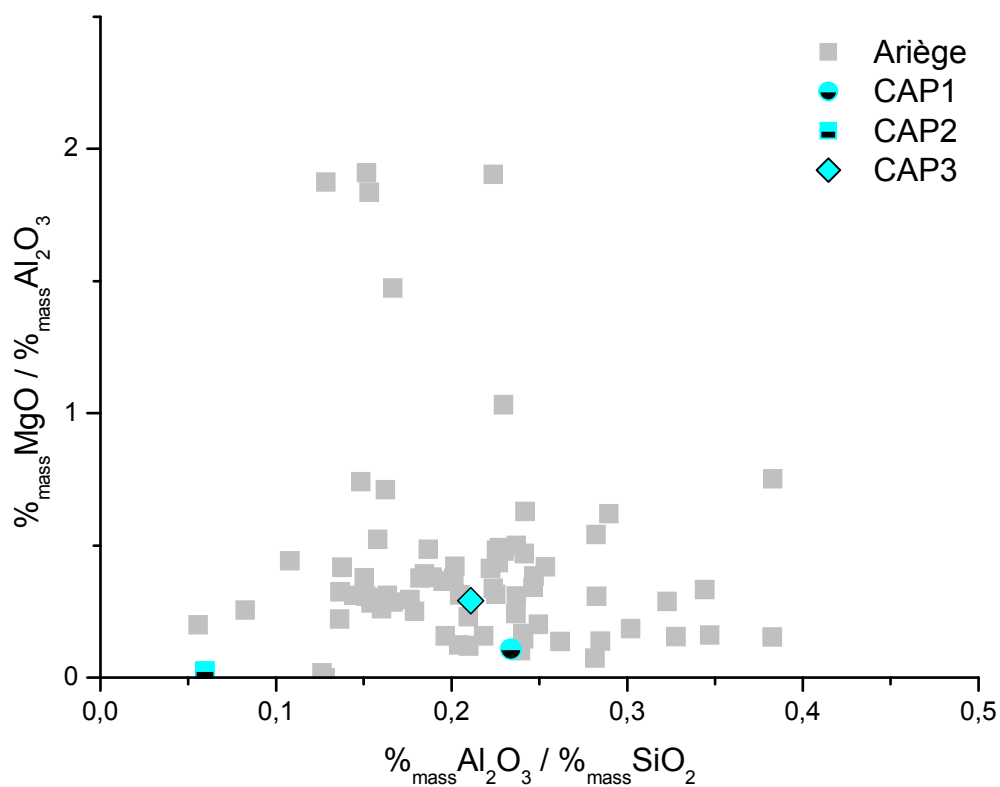
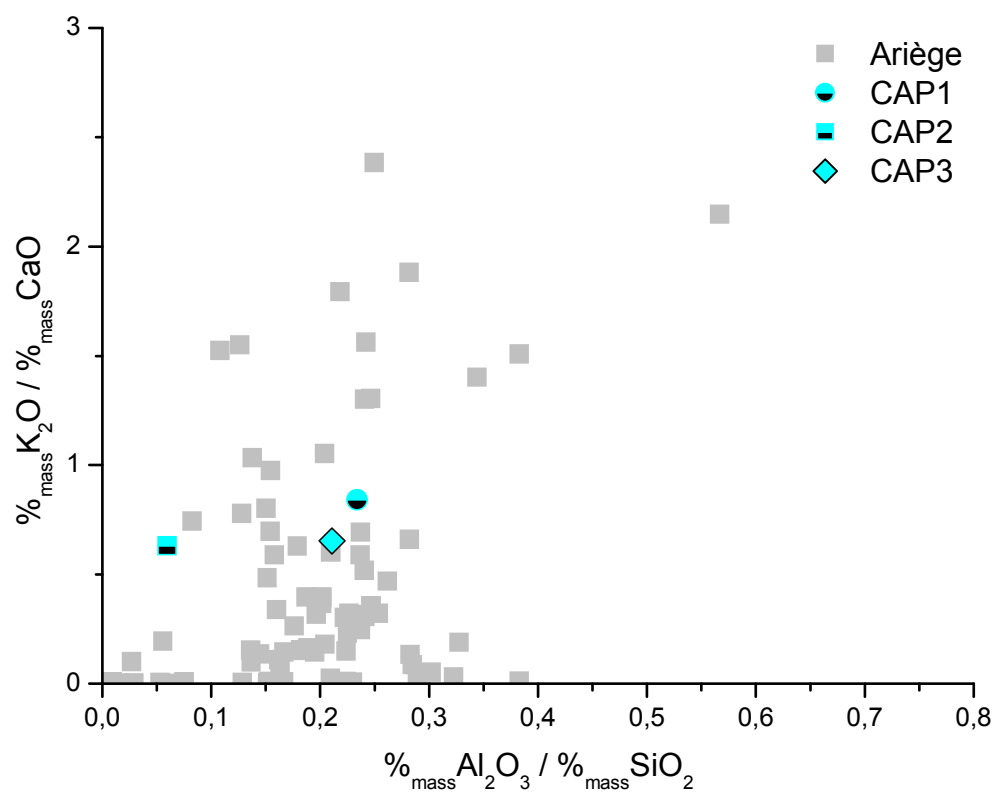
## Annexe N.4 - COMPARAISON DES RAPPORTS DES COMPOSÉS NON RÉDUITS DANS LES CLOUDS, D'ORIGINE À IDENTIFIER, MIS AU JOUR À MIRABAT ET LES ÉCHANTILLONS DÉFINISSANT L'ESPACE ARIÉGEOIS



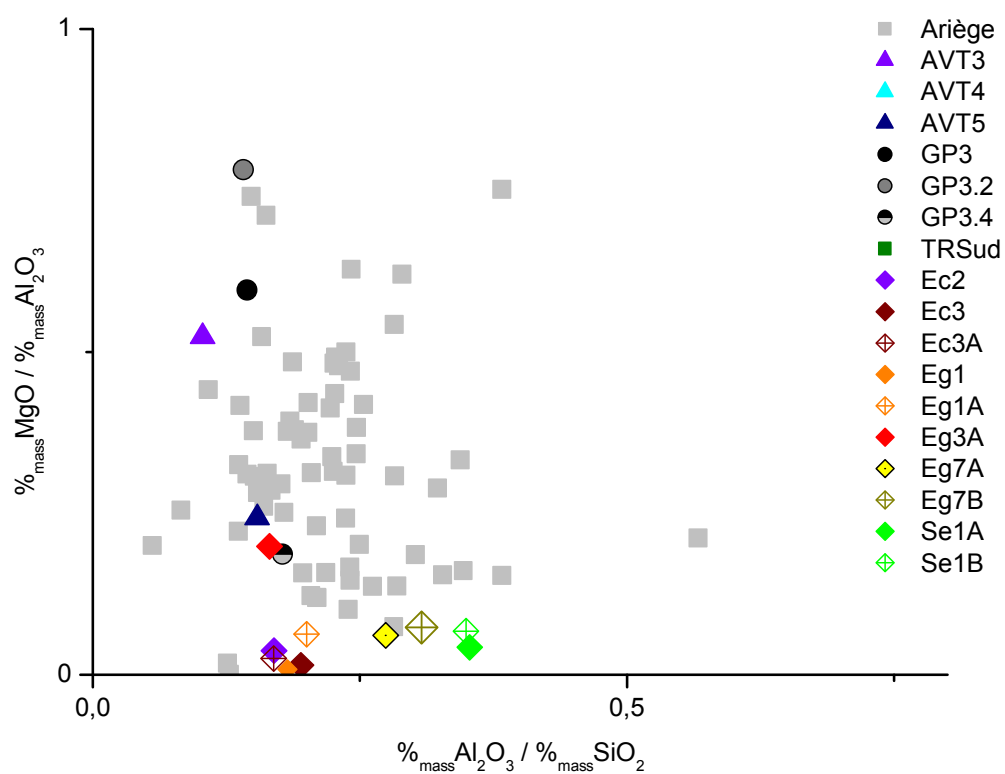
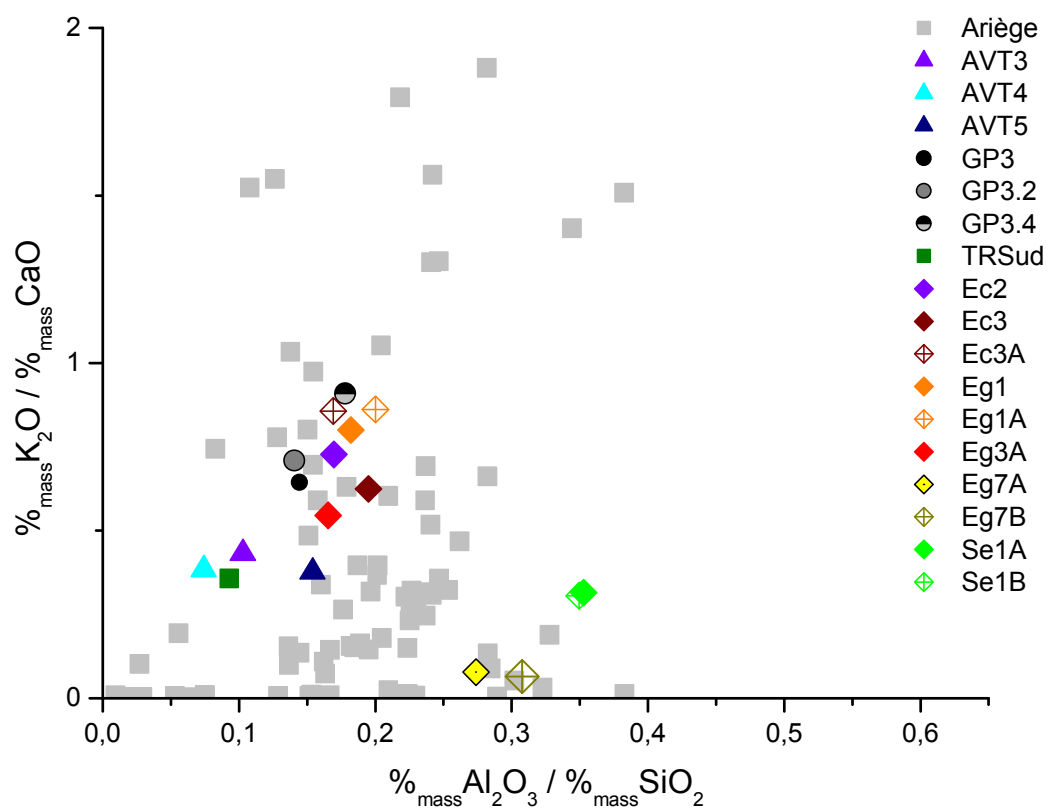
## Annexe N.5 - COMPARAISON DES RAPPORTS DES COMPOSÉS NON RÉDUITS DANS LES CLOUS, D'ORIGINE À IDENTIFIER, MIS AU JOUR À STE-CATHERINE ET LES ÉCHANTILLONS DÉFINISSANT L'ESPACE ARIÉGEOIS



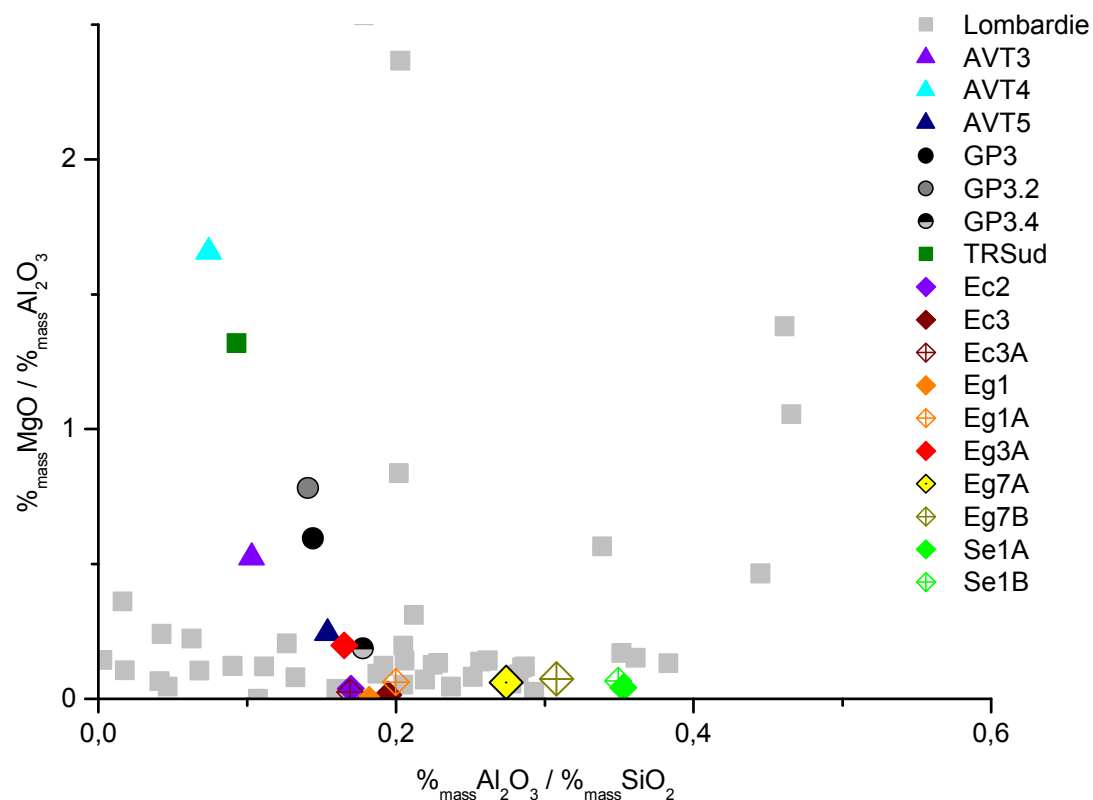
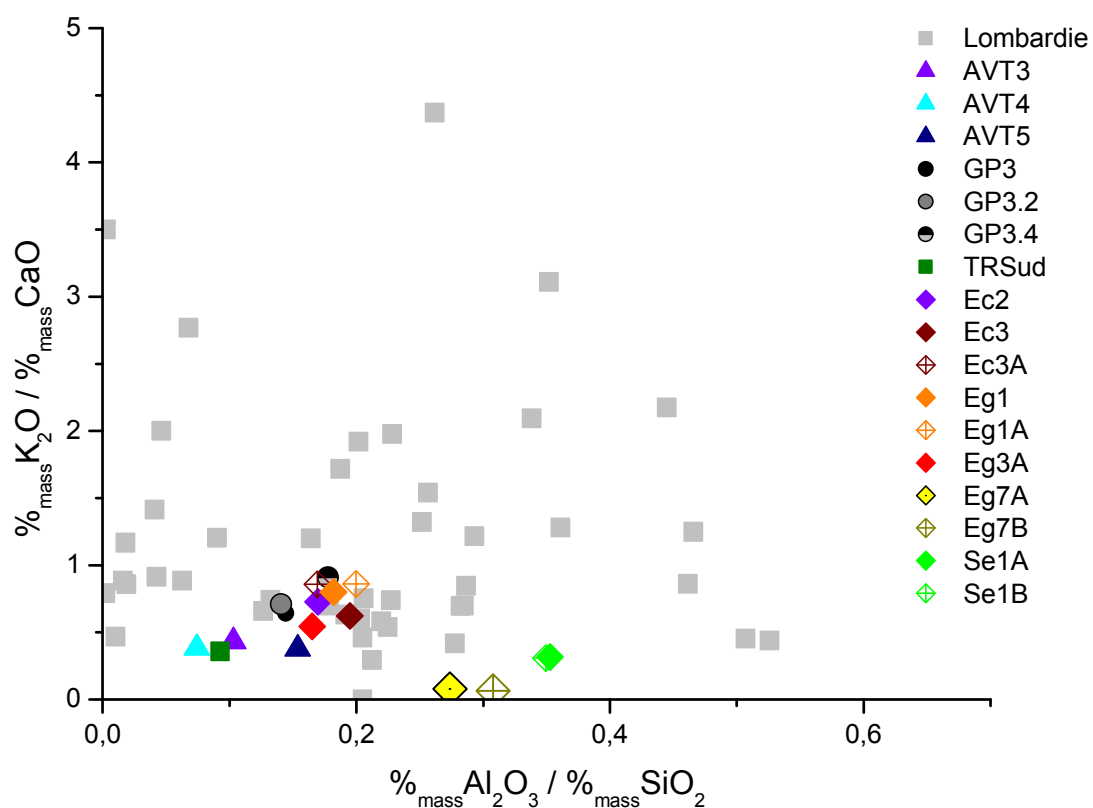
## Annexe N.6 - COMPARAISON DES RAPPORTS DES COMPOSÉS NON RÉDUITS DANS LES TIRANTS DE LA COLLÉGIALE DE CAPESTANG ET LES ÉCHANTILLONS DÉFINISSANT L'ESPACE ARIÉGEOIS



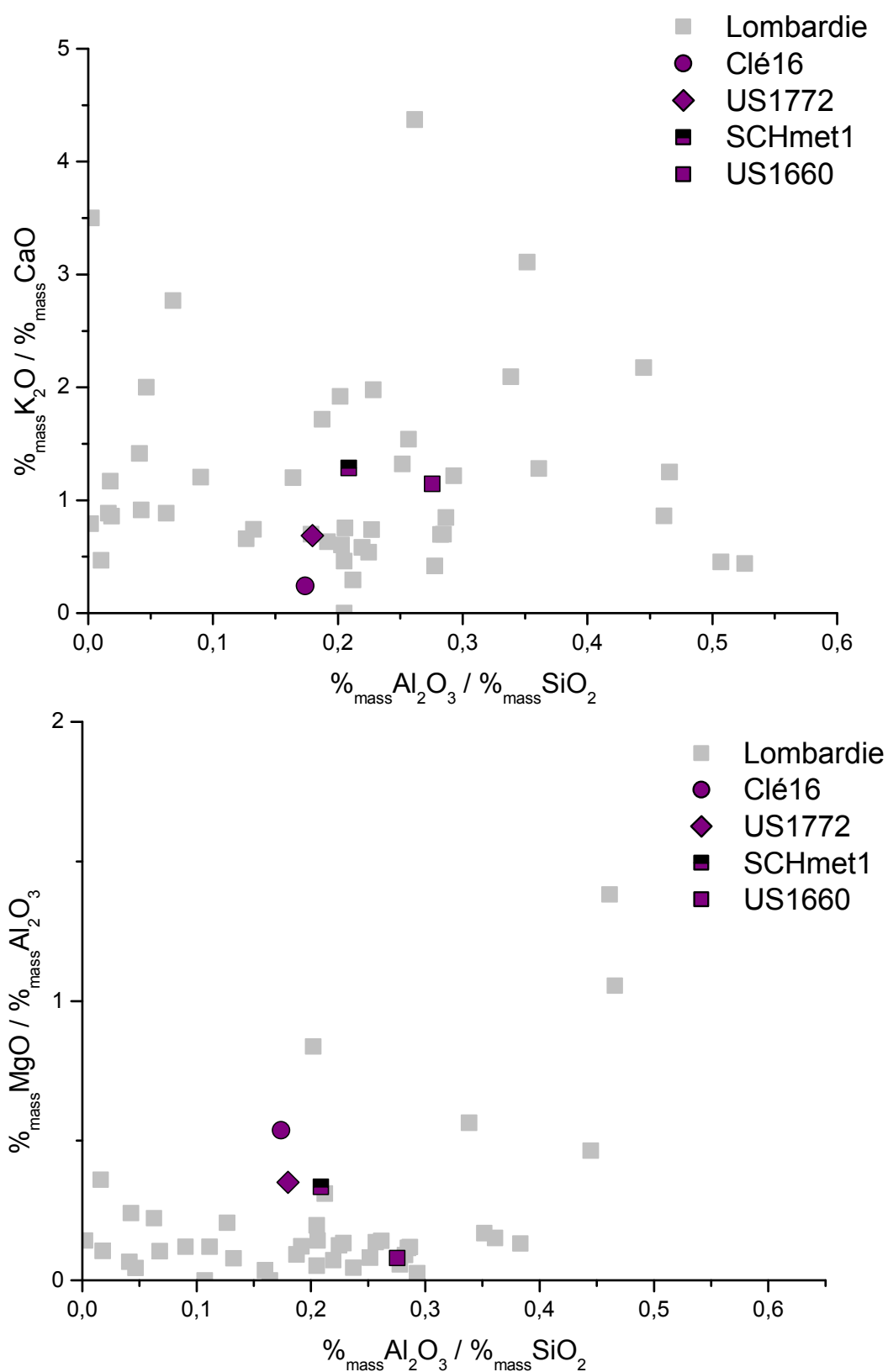
## Annexe N.7 - COMPARAISON DES RAPPORTS DES COMPOSÉS NON RÉDUITS DANS LES FERS DE CONSTRUCTION DU PALAIS DES PAPES D'AVIGNON ET LES ÉCHANTILLONS DÉFINISSANT L'ESPACE ARIÉGEAIS



## Annexe N.8 - COMPARAISON DES RAPPORTS DES COMPOSÉS NON RÉDUITS DANS LES FERS DE CONSTRUCTION DU PALAIS DES PAPES D'AVIGNON ET LES ÉCHANTILLONS DÉFINISSANT L'ESPACE LOMBARDE

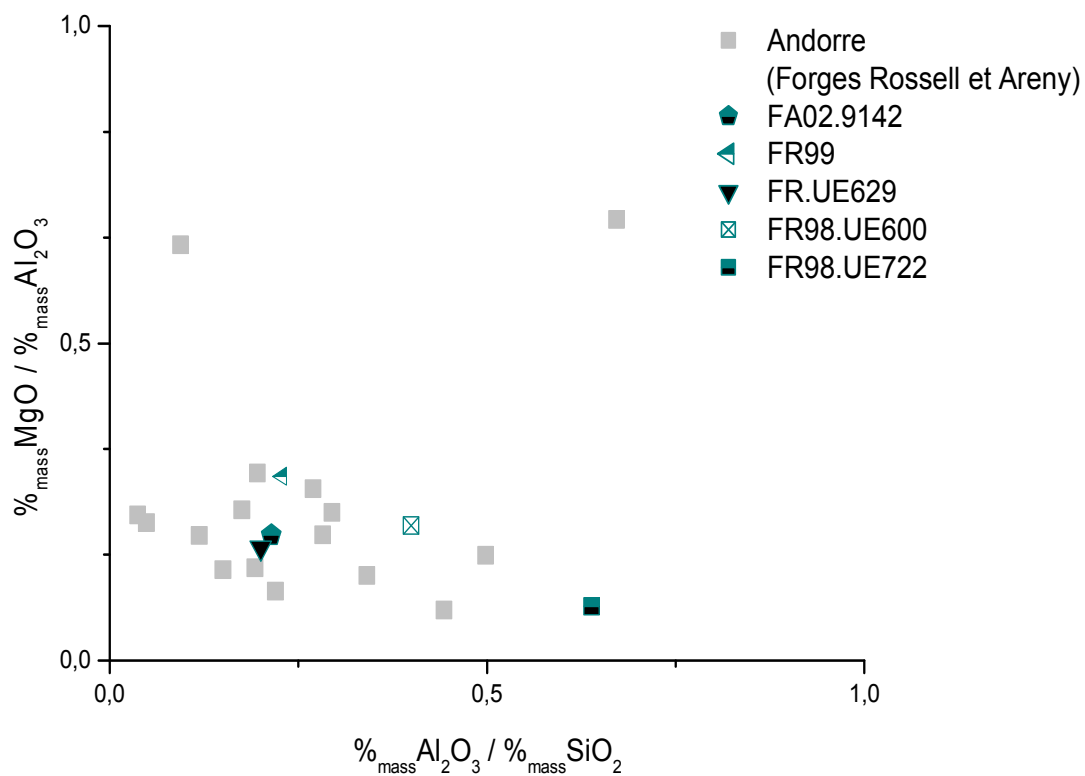
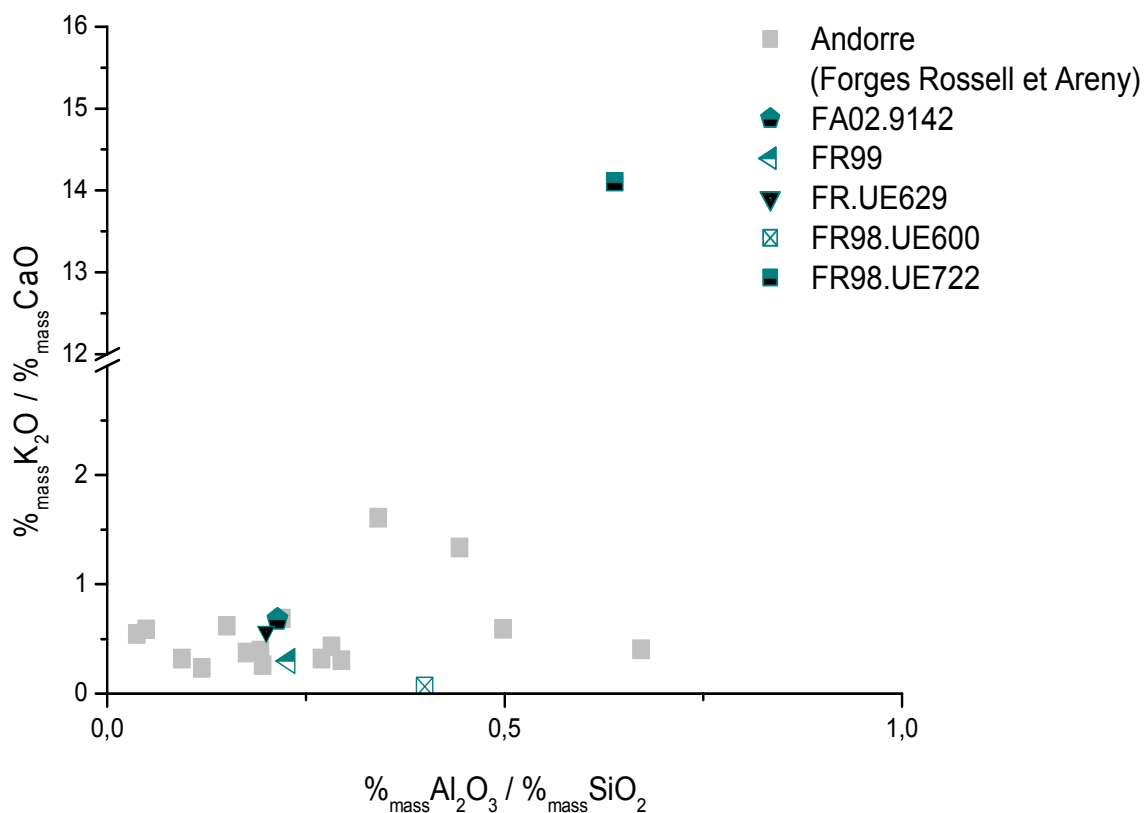


## Annexe N.9 - COMPARAISON DES RAPPORTS DES COMPOSÉS NON RÉDUITS DANS LES OBJETS DE MILAN ET DU PIÉMONT, ET LES ÉCHANTILLONS DÉFINISSANT L'ESPACE LOMBARDE

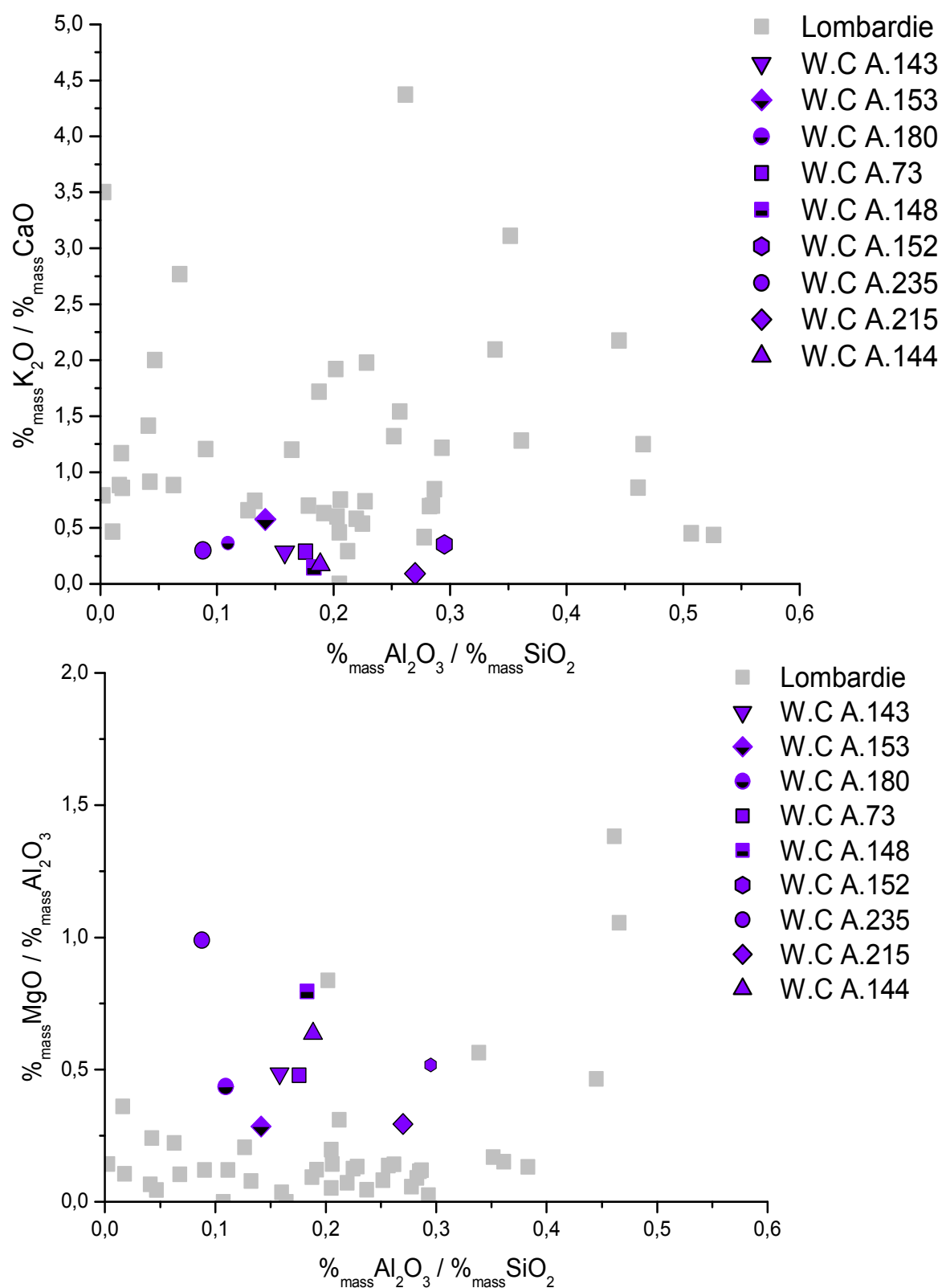




## Annexe N.10 - COMPARAISON DES RAPPORTS DES COMPOSÉS NON RÉDUITS DANS LES ÉCHANTILLONS MIS AU JOUR SUR LES FORGES ROSSELL ET ARENY (MINÉRAIS, SCORIES, OBJETS)



# Annexe N.11 - COMPARAISON DES RAPPORTS DES COMPOSÉS NON RÉDUITS DANS LES PRÉLÈVEMENTS D'ARMURES DE LA WALLACE COLLECTION ET LES ÉCHANTILLONS DÉFINISSANT L'ESPACE LOMBARDE





## **Annexes O**

OBSERVATIONS MACROSCOPIQUES ET MICROSCOPIQUES  
SUR DES SCORIES DE RÉDUCTION DE CASTEL-MINIER.  
ANALYSES DES PHASES DE COMPOSITION



Nous allons présenter dans cette annexe, quelques observations résultantes de l'analyse de scories de réduction provenant des deux ferriers (ferrier 1 et 2) du site de Castel-Minier.

### **SCORIE DE FOND DE FOUR : CM05-01-4-2**

- *Morphologie et observations macroscopiques*

Le fond de four est de taille relativement importante. Il pèse 9.3 kg pour des dimensions de 33 cm x 23 cm et une épaisseur maximale de 8 cm (Figure O.13).

On peut observer une accumulation de coulures de scories superposées. Sur la partie supérieure, on note la présence de cordons très larges. La face inférieure moule la forme du sol et porte les empreintes des matériaux sur lesquelles le liquide s'est déversé.

La pièce a été tronçonnée dans la partie centrale sur son plus petit axe, de manière à obtenir trois coupes transversales. L'une d'entre elles (Figure O.13) laisse apparaître un fond de four majoritairement constitué de scorie, aucun fragment métallique n'est visible. La porosité est abondante (51%) et de taille variable (tailles centimétriques à millimétriques) avec une répartition aléatoire. Des stratifications de différentes coulées sont perceptibles et sont délimitées par un léger liseré dans la figure. Il a également été possible d'identifier des traces de charbon consumé sur d'autres coupes transversales mais jamais en grande quantité (une seule coupe transversale en possède une quantité < 10%).

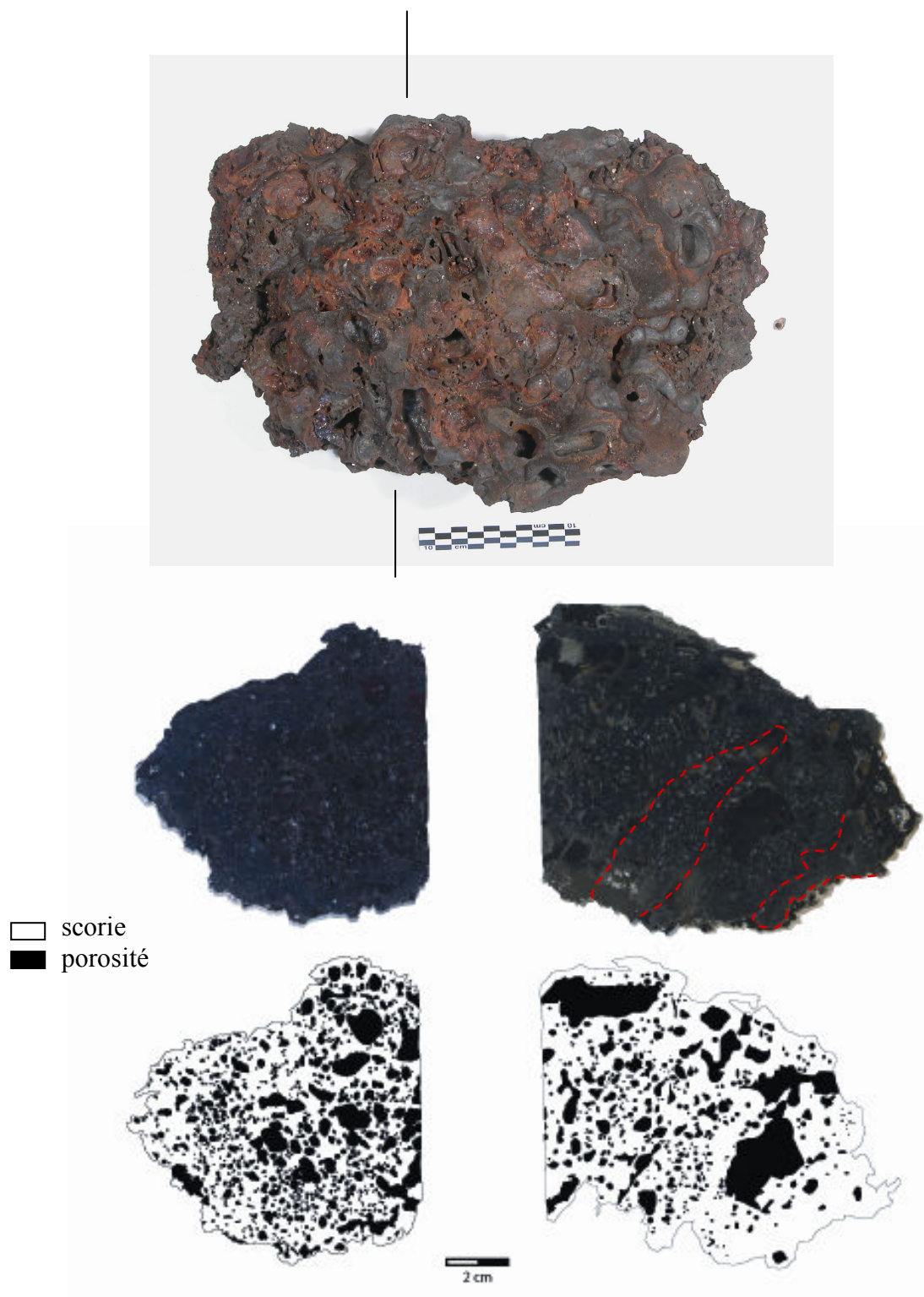
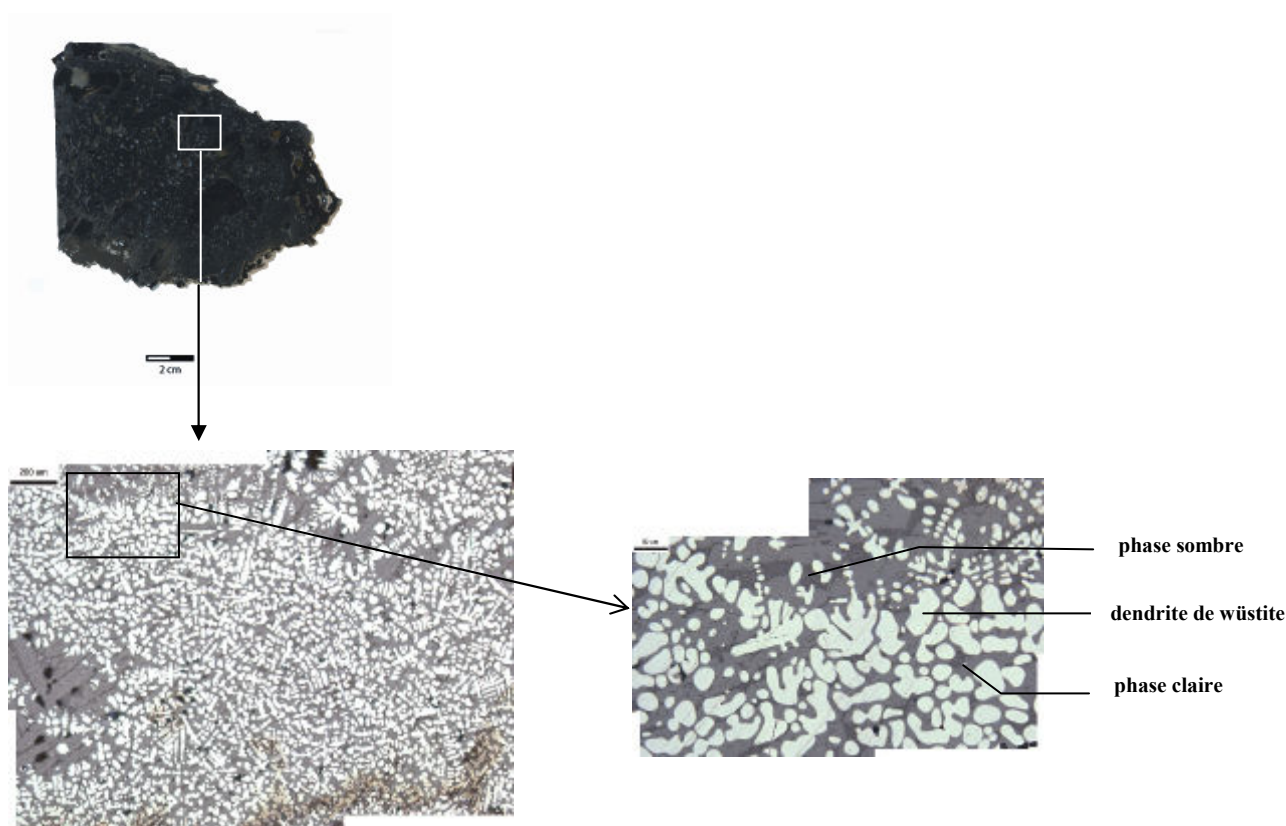


Figure O.13 – Macrographie du fond de four CM05-01-4-2

- *Observations microscopiques*

Un balayage complet de l'échantillon est effectué au microscope optique, pour appréhender la structure du matériau. Des fragments de métal (de tailles micrométriques) sont visibles sur certaines zones mais restent rares. Le plus souvent, on les retrouve à proximité des porosités. L'observation microscopique nous permet d'identifier trois phases différentes (Figure O.14). Par endroit, des dendrites sont présentes en forte proportion, ce qui indique que la scorie est passée à l'état liquide pendant la réduction. Une phase gris clair cristallisée (sous forme de lattes) qui constitue la majorité de la matrice scoritique semble correspondre à une phase siliceuse. Entre ces lattes, on trouve une phase plus particulière, beaucoup plus sombre.



**Figure O.14 – Microscopie optique de l'échantillon CM05-01-4-2**

- *Analyses élémentaires*

Nous allons procéder en deux temps. Dans une première étape, nous considérerons les phases particulières qui constituent la matrice du fond de four. Dans une deuxième étape, nous considérerons l'ensemble des analyses globales sur toute la surface de l'échantillon.

Des analyses ponctuelles ont été effectuées par spectrométrie EDS pour connaître la composition des différentes phases observées au microscope optique. Les résultats sont



exprimés en teneurs massiques pour chaque élément puis, à partir de ces teneurs ils sont exprimés en oxydes (Tableau O.9 et Tableau O.10).

**Tableau O.9 – Composition (en %<sub>mass</sub>) des différentes phases qui composent la matrice scoritique**

Eléments %mass	O	Fe	Al	Si	Mn	Ca	K	Na	Mg	P
oxyde de fer	23,38	66,43	tr	tr	6,77	0,5	tr	n.d.	tr	tr
phase claire	35,78	23,96	1,37	16,45	10,96	6,68	0,7	tr	2,48	0,5
phase sombre	38,83	11,06	9,24	16,88	4,17	7,29	9,61	0,78	0,62	0,8

**Tableau O.10 – Composition (en %<sub>mass</sub> d'oxydes) des différentes phases qui composent la matrice scoritique**

Oxydes %mass	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	K <sub>2</sub> O	NaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
oxyde de fer	85,46	0,77	1	8,74	0,71	tr	n.d.	0,78	0,48
phase claire	30,82	2,58	35,2	14,15	9,34	0,84	tr	4,12	1,14
phase sombre	14,23	17,45	36,12	5,39	10,19	11,58	1,05	1,02	1,84

On retrouve dans la scorie une quantité importante de manganèse. Cet élément se partage entre les trois phases de la matrice. La stoechiométrie de la phase d'oxyde de fer est compatible avec une phase d'oxyde de fer de type wüstite. Ainsi, on vérifie en même temps que la valence du fer est +2. Cependant, une quantité élevée de MnO (8,74%) est détectable dans ces dendrites. Le manganèse viendrait donc se substituer dans cette phase sous forme : (Fe<sub>x</sub>,Mn<sub>y</sub>)O. La phase plus sombre semble, quant à elle, être constituée du groupement silicate. D'autres éléments sont également présents: Fe, Al, Ca, K et Mn (4-5%). Il n'est pas possible pour l'instant de déterminer cette phase. L'analyse élémentaire de la phase claire suggère qu'il s'agit d'olivine : (Fe, Mn, Mg, Ca)SiO<sub>4</sub>. Une forte proportion de MnO passe préférentiellement dans cette phase (14%).

Ainsi :

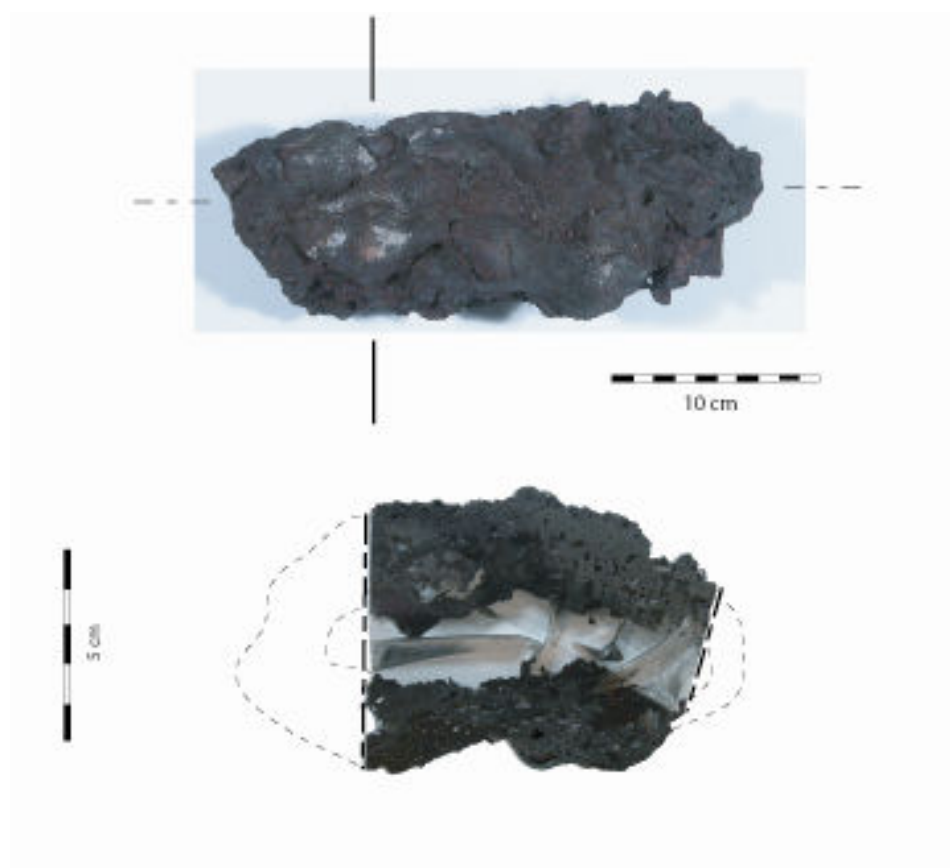
- l'élément Mn se partage entre les trois phases (mais une majorité passe dans l'olivine).
- les éléments K et Al se trouvent dans la même phase (phase sombre).
- l'élément Ca se partage entre les deux phases siliceuses.

### **SCORIE DE FOND DE FOUR : CM05-01-4-4**

- *Morphologie et observations macroscopiques*

Ce fond de four présente une morphologie assez identique au fond de four précédent mais la masse de scorie est moins importante. Son diamètre est de 15cm pour une longueur maximale de 29 cm (Figure O.15).

Tronçonné selon son petit axe dans sa partie centrale, le plan de coupe ne révèle à ce stade aucune présence de charbon de bois mais quelques fragments métalliques (de tailles millimétriques). Comme pour l'autre fond de four, la porosité est abondante (le cœur de la scorie est entièrement poreux, c'est pourquoi le pourcentage de porosité n'a pas été calculé) et de taille variable (tailles centimétriques à millimétriques). Les contours des porosités peuvent être très globuleux ou très déchiquetés.

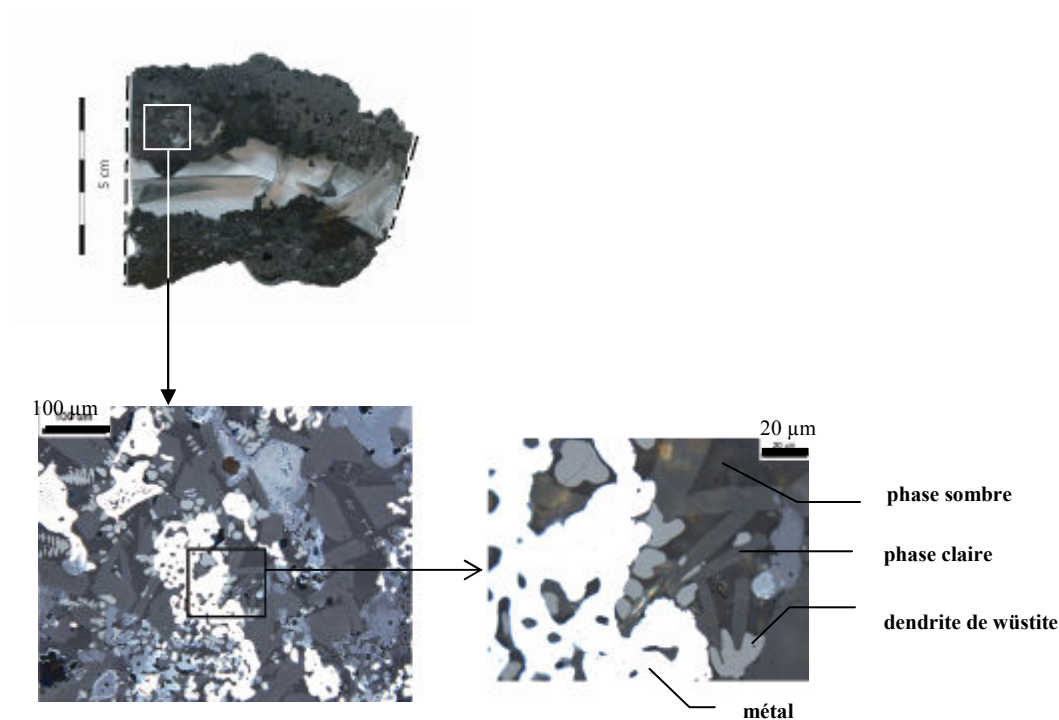


**Figure O.15 – Macrographie du fond de four CM05-01-4-4**

- *Observations microscopiques*

Il existe du métal par endroits (de tailles micrométriques à millimétriques), sans forme particulière, et quelques fois réoxydé (notamment à proximité des porosités). Notons que ces fragments de métal se situent le plus souvent entre les zones dendritiques. Des traces de charbon de bois sont également perceptibles. En outre, il semblerait que l'on retrouve les mêmes phases dans la matrice scoritique que pour l'autre fond de four, c'est-à-dire (Figure O.16) :

- une phase sous forme dendritique qui correspond probablement à un oxyde de fer
- une phase gris clair (sous forme cristallisée)
- une phase sombre



**Figure O.16 – Microscopie optique de la CMo5-01-4-4**

Ces phases sont réparties de façon homogène dans la scorie.

- *Analyses élémentaires*

Dans un deuxième temps, des analyses ponctuelles ont été réalisées sur ces différentes phases. Les résultats sont présentés dans le Tableau O.11 et le Tableau O.12. De la même façon, ils sont exprimés en teneurs massiques puis convertis en %<sub>mass</sub> d'oxydes :

**Tableau O.11 – Composition moyenne (en %<sub>mass</sub>) des différentes phases qui composent la matrice scoritique**

Eléments % <sub>mass</sub>	O	Fe	Al	Si	Mn	Ca	K	Na	Mg	P	S
oxyde de fer	22,8	68,7	tr	tr	6,1	tr	tr	0,8	0,5	tr	tr
phase claire	34,4	28,7	tr	16,1	12,2	4,65	tr	0,5	2,3	tr	tr
phase sombre	40,3	12,5	10,87	17	3,8	9,74	2,7	1,1	0,5	0,6	tr

**Tableau O.12 – Composition moyenne (en %<sub>mass</sub> d'oxydes) des différentes phases qui composent la matrice scoritique**

Oxydes % <sub>mass</sub>	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	CaO	K <sub>2</sub> O	NaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SO <sub>2</sub>
oxyde de fer	88,4	0,5	tr	7,8	tr	tr	1,1	0,9	tr	tr
phase claire	36,9	0,4	34,3	15,7	6,5	tr	0,7	3,8	0,4	tr
phase sombre	16,1	20,5	36,4	4,9	13,6	3,22	1,5	0,9	1,4	0,9

Comme pour l'autre fond de four, une quantité importante d'oxyde de manganèse est détectée et se partage entre les trois phases. Les résultats des analyses élémentaires obtenus sur la phase claire (tableau 10) montrent qu'il s'agirait d'une phase d'olivine. La plupart du manganèse (12%) se retrouve dans cette phase (en substitution). La composition élémentaire de la phase dendritique suggère qu'elle est constituée d'oxyde de fer de type wüstite. Une partie non négligeable du manganèse (6%) passe également dans cette phase. La phase sombre semble être une phase de type silicate, contenant la majorité de la quantité d'aluminium (4-5%), de calcium (10%) et de potassium (2-3%).

Il est ainsi intéressant d'effectuer une analyse structurale, par spectrométrie Raman, sur ces différentes phases pour les identifier et tenter de comprendre le comportement du manganèse.

- *Analyses structurales*

Une analyse de structure a été réalisée sur les trois phases qui composent la matrice. Les spectres Raman sont présentés dans la Figure O.17.

Grâce aux comparaisons avec les spectres de référence, on retrouve sur le spectre Raman de l'oxyde de fer, les pics principaux de la wüstite: 652 cm<sup>-1</sup>, 211 cm<sup>-1</sup> et une bande à 467cm<sup>-1</sup>, ce qui confirme l'identification faite avec les analyses élémentaires. Une bande à 587 cm<sup>-1</sup> serait liée à la présence de manganèse. Le profil de la phase claire (olivine ((Ca, Mn, Mg, Fe)<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>))

nous indique qu'il s'agit bien d'un silicate. En effet, d'après les références bibliographiques (Piriou *et al.*, 1983 ; Chopelas, 1991), on détecte la présence d'une double bande à  $811\text{ cm}^{-1}$  et  $841\text{ cm}^{-1}$  caractéristique d'un silicate. De part la complexité de la composition, il n'est pas possible d'associer ce spectre au spectre de référence de la fayalite. Cependant, certains groupements ( $167, 244, 517\text{ cm}^{-1}$ ) sont également présents sur le spectre de référence. Le profil de la phase sombre est assez semblable. Bien que les compositions soient différentes, on retrouve certains pics du profil de la phase précédente ( $384\text{ cm}^{-1}$ ,  $819\text{ cm}^{-1}$  et  $840\text{ cm}^{-1}$ ). On reconnaît ainsi toujours le double pic silicate ( $819\text{ cm}^{-1}$  et  $840\text{ cm}^{-1}$ ). Cependant, à ce stade de l'étude, il est difficile d'identifier avec exactitude les différentes phases présentes sous forme de mélanges dans le volume analysé.

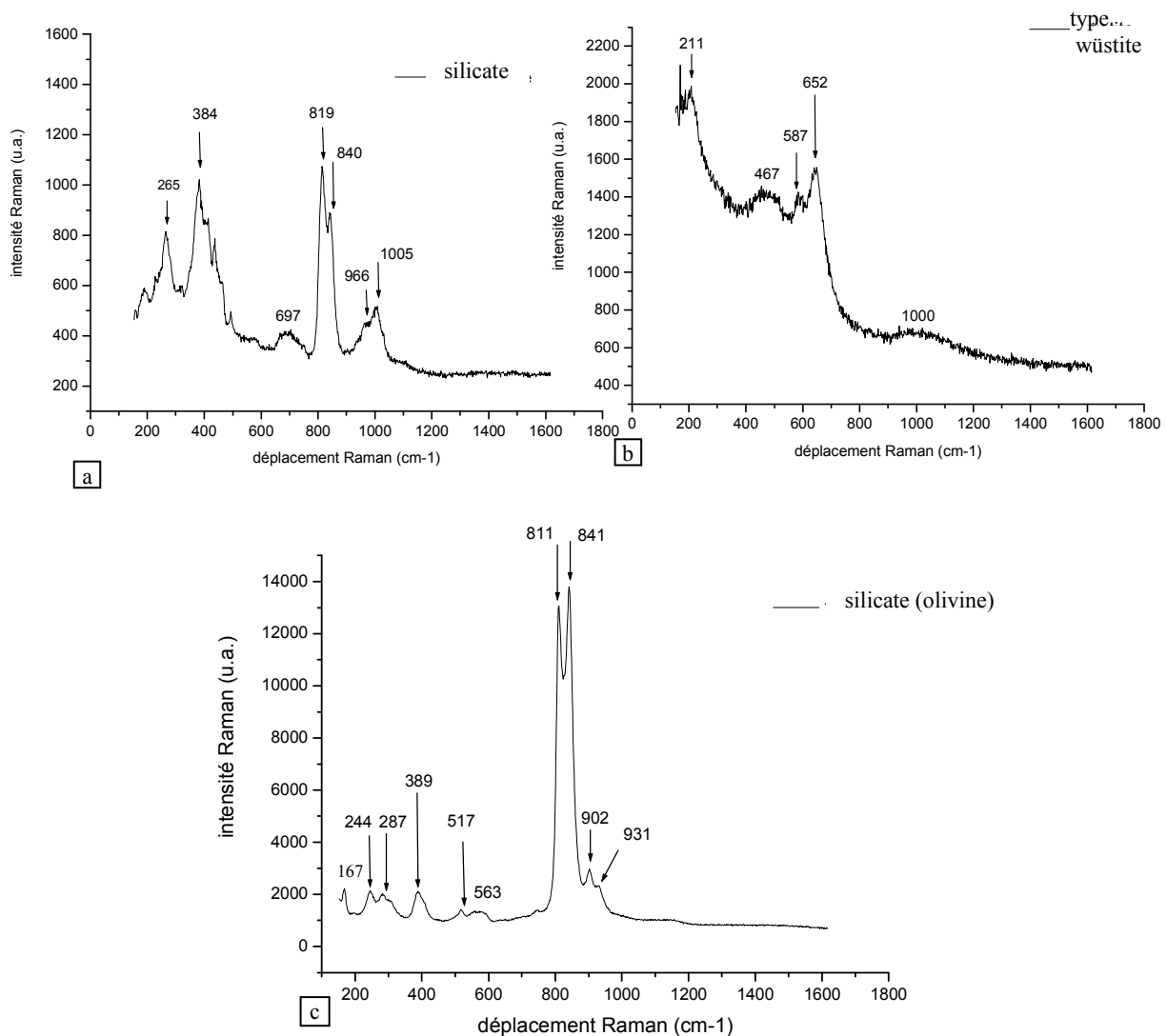
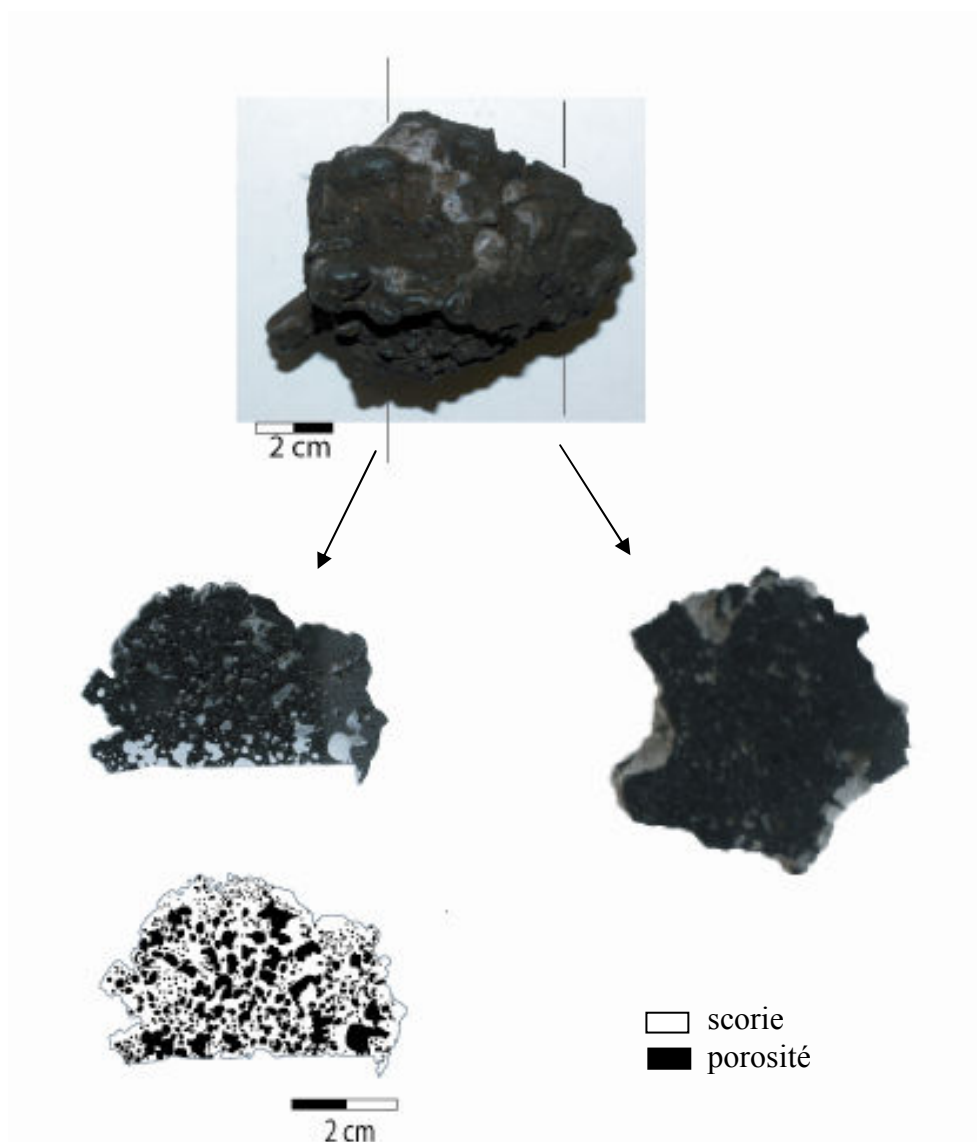


Figure O.17 – Spectres Raman ; [a- phase sombre ; b- type wüstite ; c- olivine]

### SCORIE DE FOND DE FOUR : CM04-04-4-5

- *Morphologie et observations macroscopiques*

Cette scorie a une masse de 500g (Figure O.18) pour des dimensions de 7x6 cm. On observe sur la partie supérieure différentes coulées qui se sont accumulées au fur et à mesure de l'étape de réduction. Plusieurs coupes ont été réalisées sur cet échantillon.



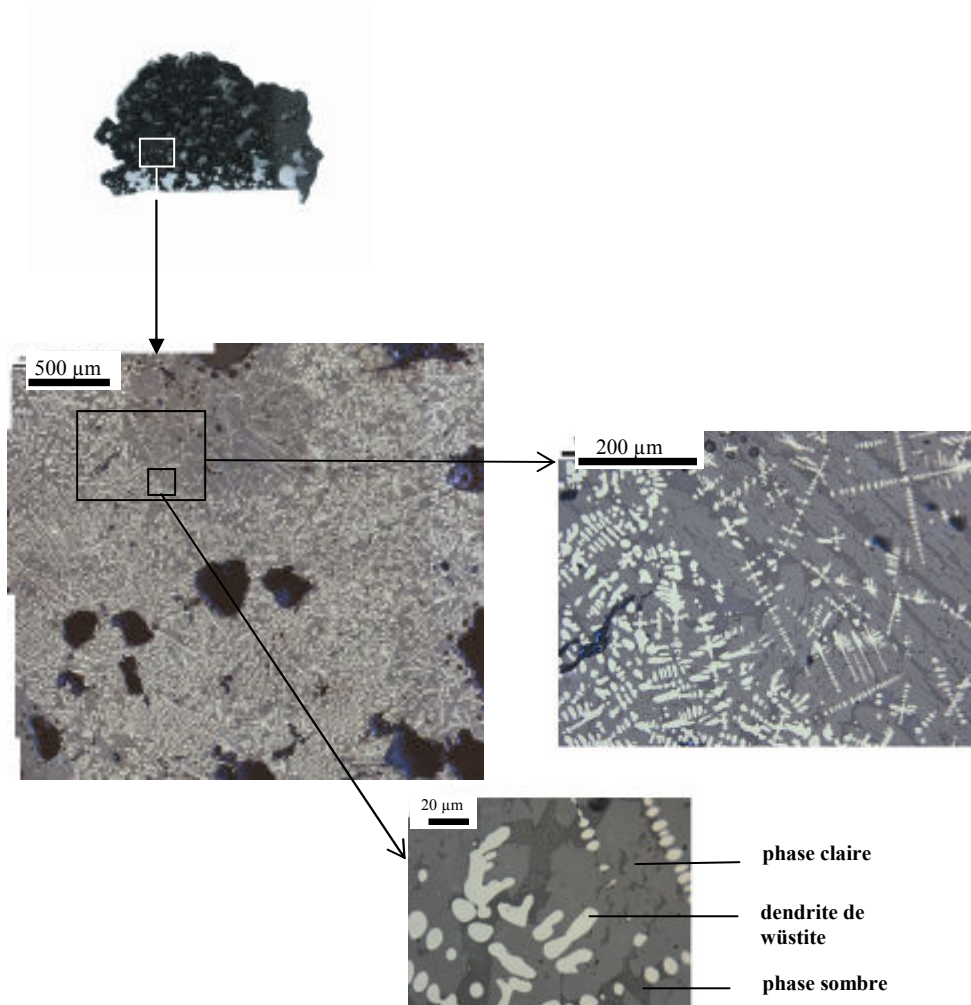
**Figure O.18 – Macrographie de la scorie coulée CM04-04-4-5**

Les différentes sections indiquent une porosité importante (51% pour une seule coupe), répartie de façon aléatoire au sein de la matrice. Aucune trace de charbon ou de métal n'est visible.

- *Observations microscopiques et composition élémentaire*

On observe au microscope optique le même type de matrice, aussi homogène que celle des fonds de four et composée des mêmes phases (Figure O.19). Des globules métalliques concentrés en périphérie des porosités sont également visibles. L'analyse EDS a permis d'identifier quatre phases :

- oxyde de fer de type wüstite ( $(\text{Fe}_x, \text{Mn}_y)\text{O}$ ) avec 9% de MnO.
- olivine  $((\text{Ca}, \text{Mn}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Fe})\text{SiO}_4)$  avec 17% de MnO
- phase silicatée avec 3% de MnO.
- globules de métal



**Figure O.19 – Microscopie de la scorie coulée CMo4-04-4-5**

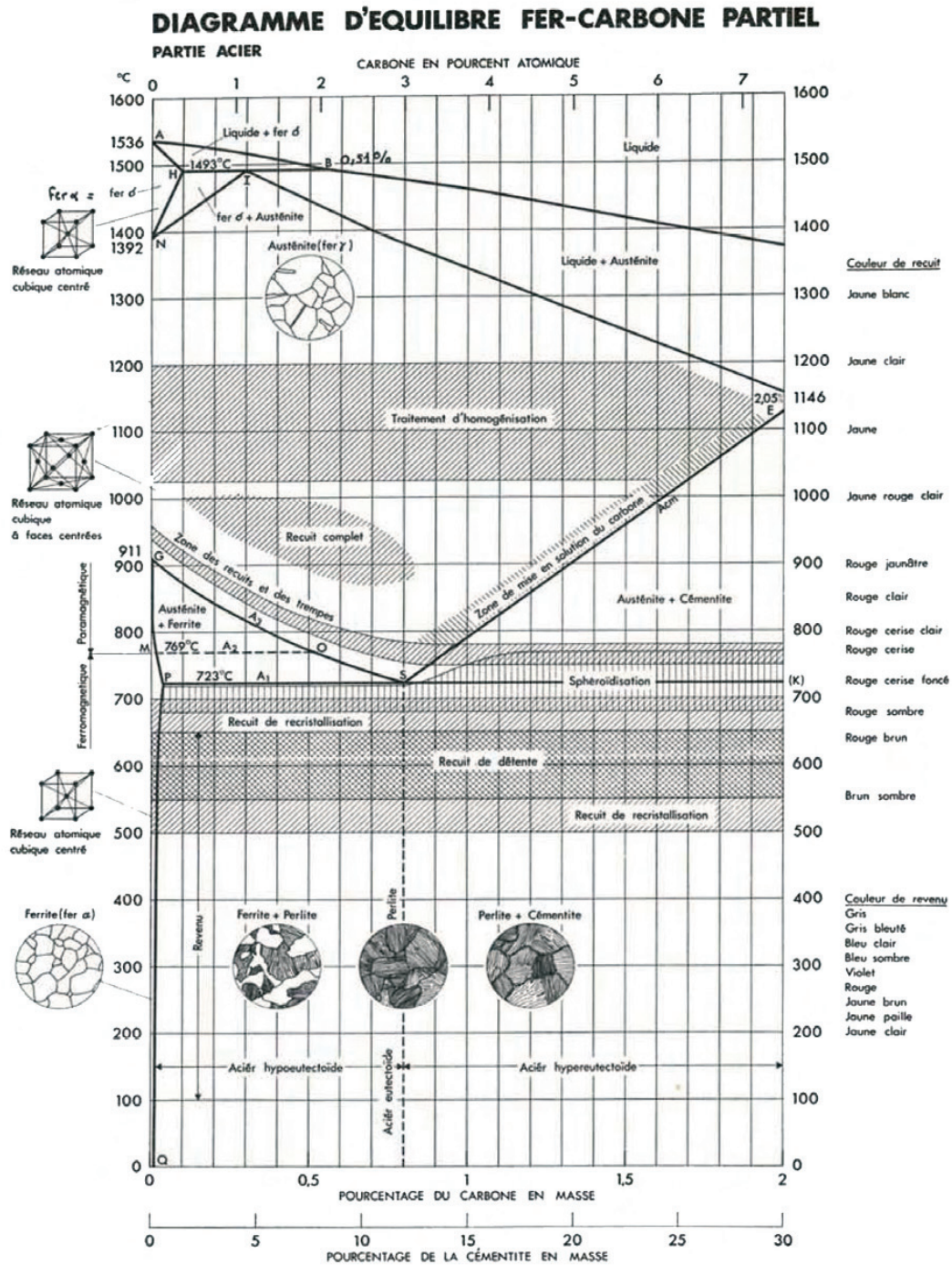
## **Annexes P**

### **OBSERVATIONS MÉTALLOGRAPHIQUES DU CORPUS D'OBJETS**

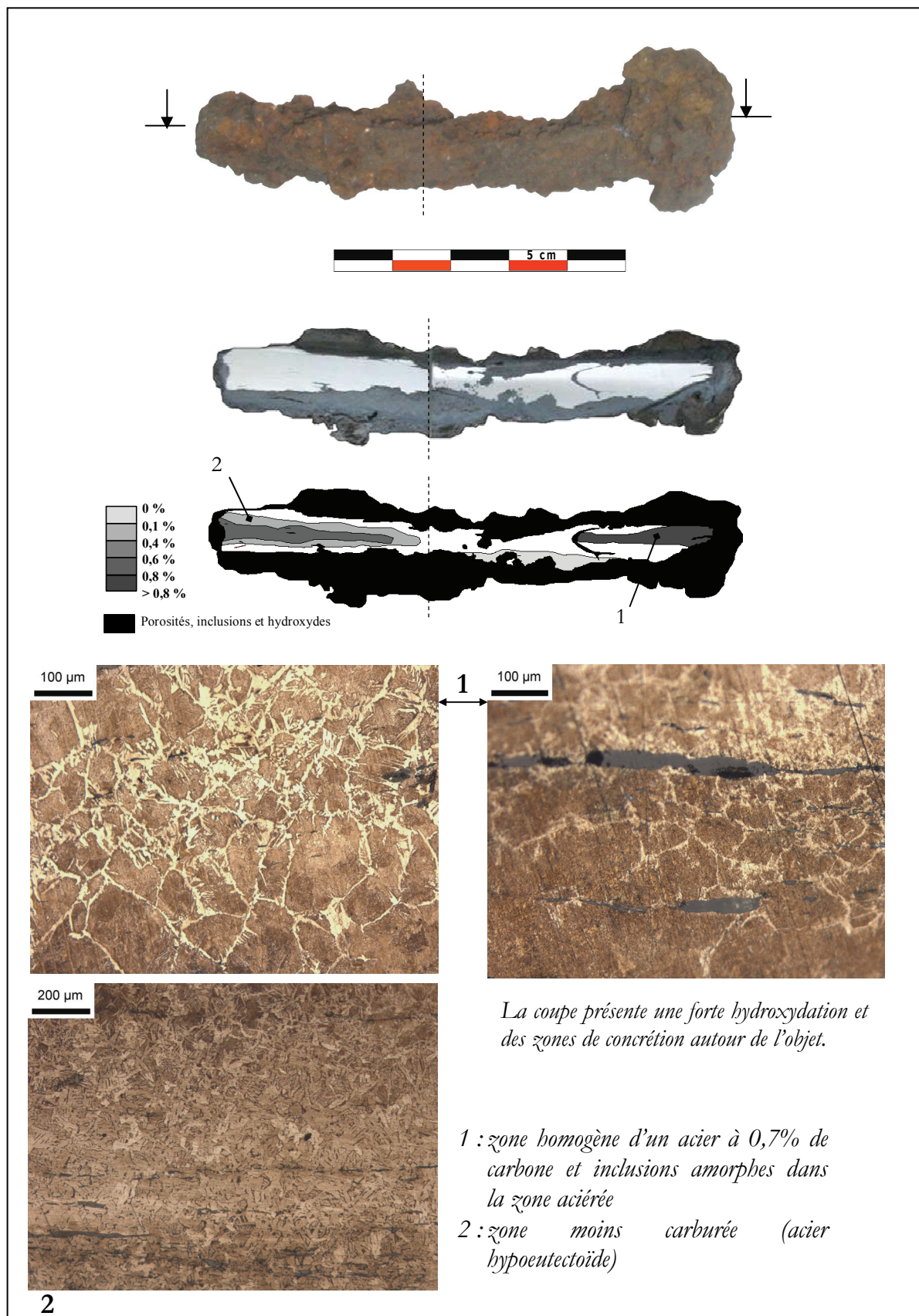




## Annexe P.1 - DIAGRAMME D'ÉQUILIBRE FER-CARBONE (D'APRÈS FLUZIN, 1983)



## Annexe P.2 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DE L'ECHANTILLON CM06-2002-1 (CASTEL-MINIER)

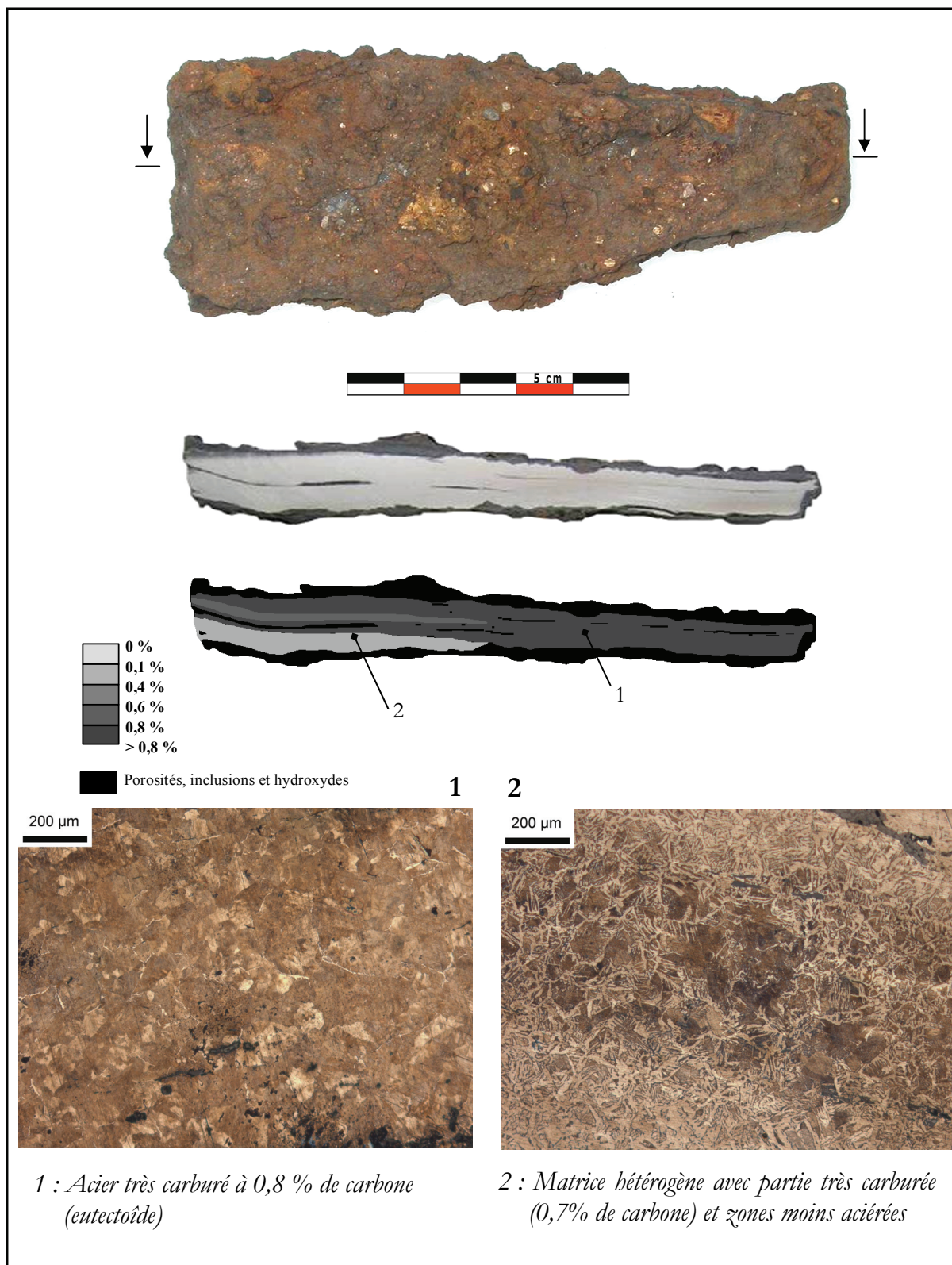


**MICROGRAPHIE :**

Le produit métallique est constitué en son centre d'un acier à 0,7% de carbone avec des zones de moins en moins aciérées vers la périphérie. Le reste est constitué de ferrite. Dans la partie la moins carburée et la partie ferritique, plusieurs inclusions polyphasées ont été observées. Il n'est pas étonnant d'observer ce type d'inclusions dans une matrice moins riche en carbone. Celles-ci sont souvent constituées de dendrites de wüstite (FeO) et d'une phase fayalitique.



## Annexe P.3 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DE L'ÉCHANTILLON CM06-2002-2 (CASTEL-MINIER)



**MACROGRAPHIE :**

Cet objet est un élément métallique plus manufacturé que les autres produits. On observe deux faces relativement planes qui témoignent d'un martelage. L'objet possède une forme régulière et un effilement à l'une de ses extrémités. La section longitudinale de l'objet révèle un métal relativement propre avec très peu d'inclusions

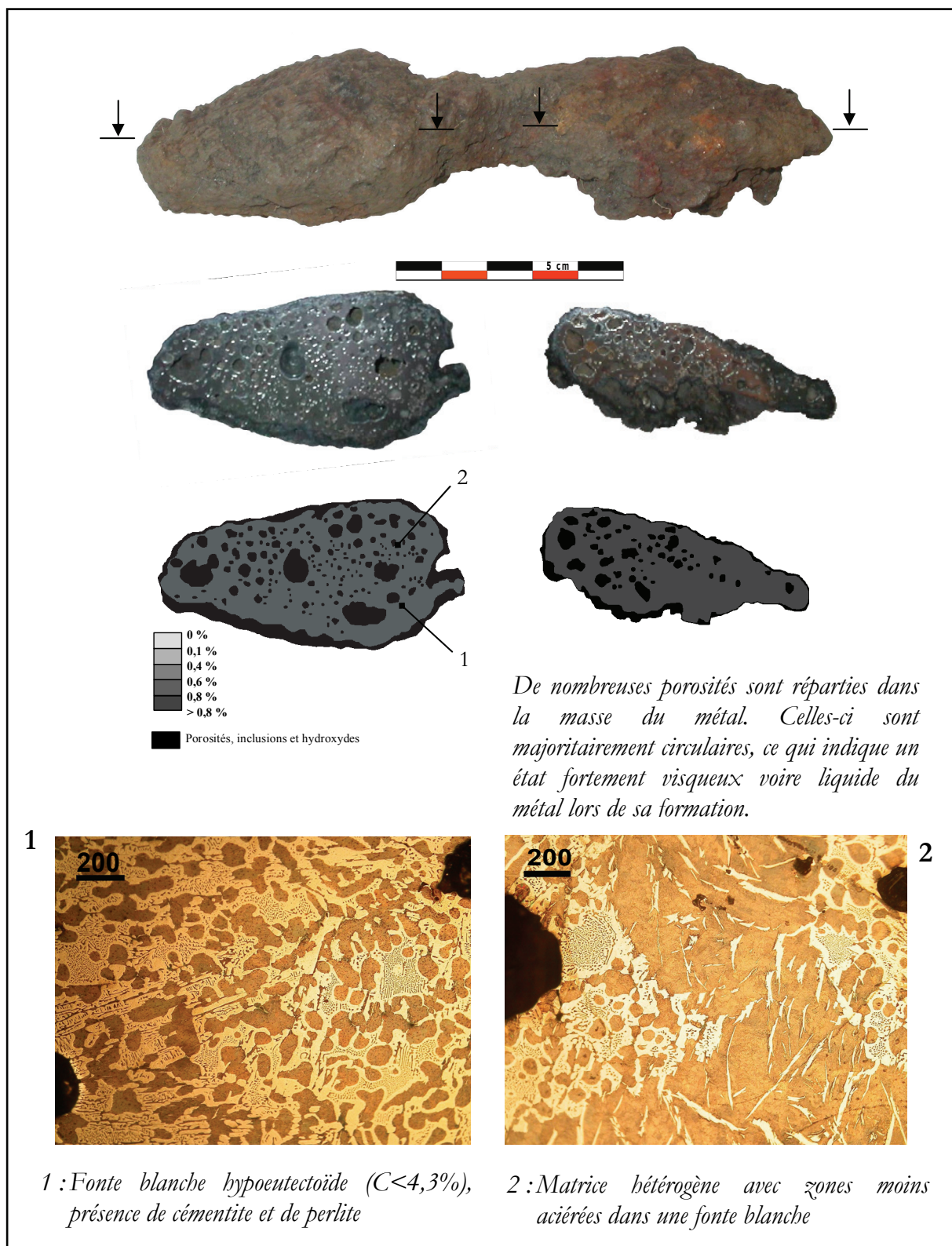
Les replis sont abondants et sont en majorité bien fermés ce qui confirme le travail de compactage. Tous les replis fermés indiquent un écrouissage important sur tout l'objet. Une ligne de soudure médiane peut être mise en évidence.

**MICROGRAPHIE :**

Après attaque chimique, on peut remarquer la faible hétérogénéité structurale du métal. Il s'agit d'un acier eutectoïde (à 0,8% de carbone). Seules quelques parties présentent une structure plus hétérogène : de 0,3 % à 0,7% de carbone.

Il y a relativement peu d'inclusions dans le métal. Lorsqu'elles existent, elles sont majoritairement amorphes. Très localement on observe quelques rares inclusions de type fayalitique avec de fréquentes dendrites de wüstite.

## Annexe P.4 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DE L'ÉCHANTILLON CM06-2002-3 (CASTEL-MINIER)



**MACROGRAPHIE :**

Cet échantillon correspond à deux masses métalliques importantes informes et compactes reliées entre elles par de la scorie. Il semble qu'elles correspondent à la perte de gros morceaux en début d'opération d'épuration. Ces deux masses correspondent donc à des déchets qui pourraient s'apparenter à ce que l'on appelle « *gromps* » et seraient caractéristiques de l'activité de compactage de la loupe. Le métal présente des porosités vides de scorie.

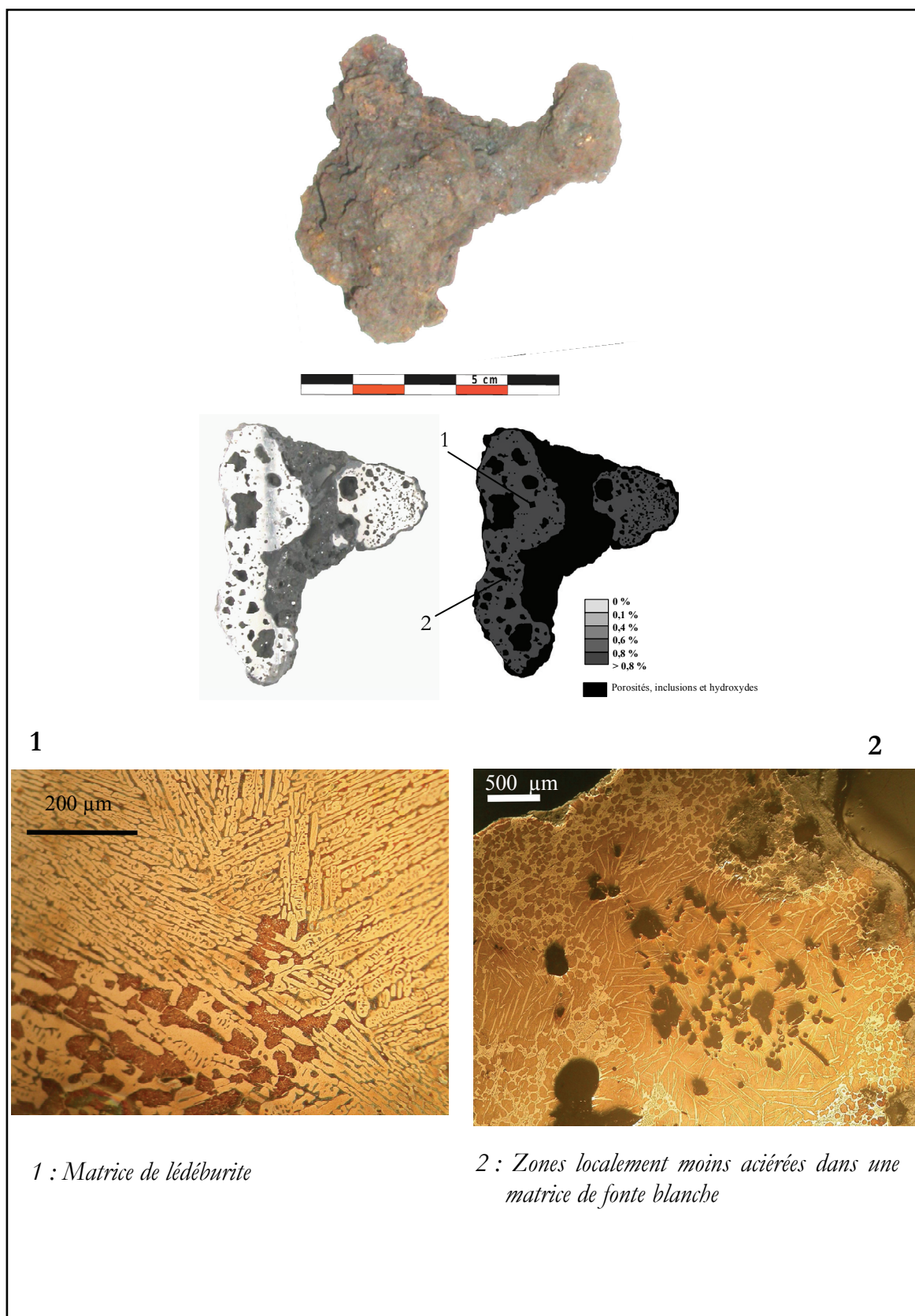
**MICROGRAPHIE :**

L'attaque chimique révèle que, pour les deux masses, nous sommes en présence d'une fonte blanche hypoeutectoïde (1) avec certaines zones moins carburées (2). La teneur en carbone pour ces échantillons varie donc de 1,7% à 4,3% de carbone. La fonte blanche est favorisée par des teneurs en carbone plus faibles que pour la fonte grise, un refroidissement rapide et par la présence d'éléments cémentisants comme le manganèse ou le chrome qui forment avec la cémentite ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) des carbures spécifiques.

Les deux fragments de loupe sont donc majoritairement constitués de fonte blanche eutectique. Quelques zones en acier hypereutectoïdes donc moins carburées peuvent être observées en certains endroits comme le montre le cliché 2.



## Annexe P.5 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DE L'ECHANTILLON CM06-2003-2 (CASTEL-MINIER)



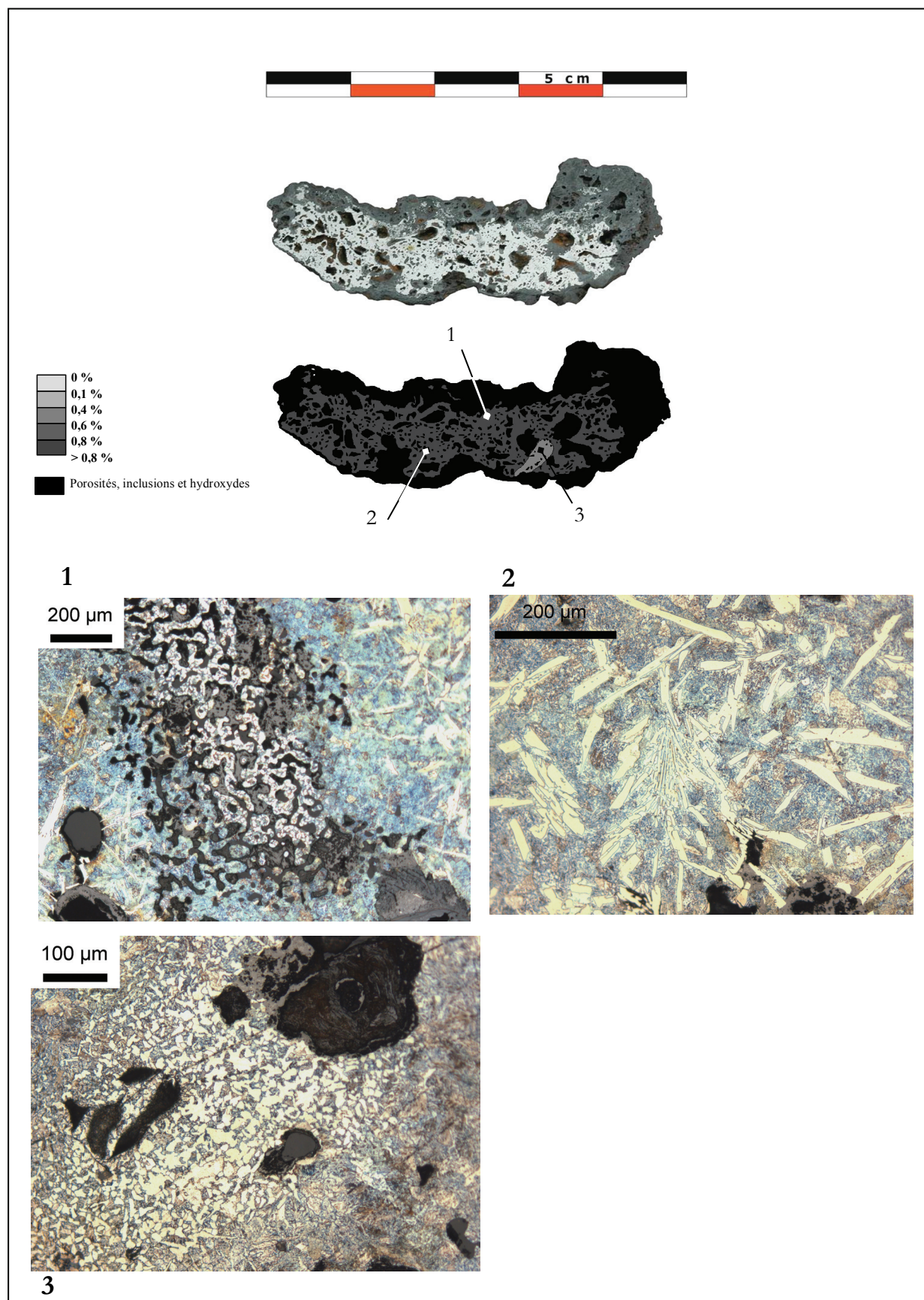
**MACROGRAPHIE :**

Il s'agit comme pour l'échantillon précédent d'un fragment métallique déchiqueté, également qualifié de *gromps*. Sa section dévoile une texture d'un fragment de loupe qui semble avoir été légèrement épuré. Le métal est hétérogène et contient de très nombreuses inclusions porosités. Ces porosités ont des contours relativement déchiquetés. En revanche, très peu d'inclusions scoritiques ont été observées.

**MICROGRAPHIE :**

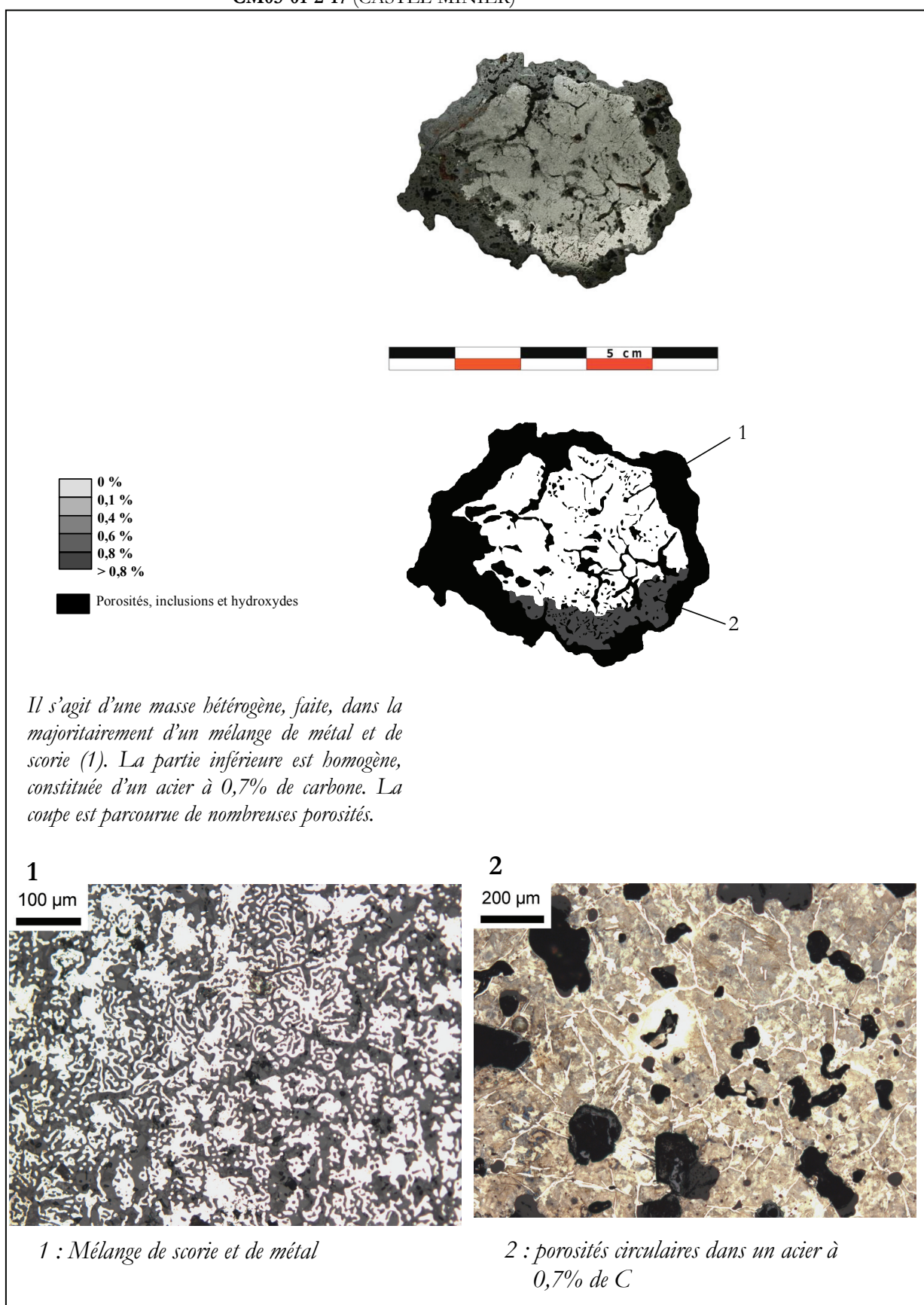
L'examen au microscope optique après attaque chimique permet d'identifier une structure de lédéburite qui correspond à un mélange hétérogène eutectique des deux phases : austénite à 1,7% de carbone et cémentite primaire. Il semble que le métal ait une composition proche de l'eutectique car la présence de lédéburite est pratiquement généralisée sur toute la surface. Seules quelques parties montrent une tendance à la décarburation notamment visible sur le cliché 2. Il s'agit donc également d'une fonte blanche à majorité eutectique.

## Annexe P.6 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DE L'ECHANTILLON CM05-01-2-4 (CASTEL-MINIER)

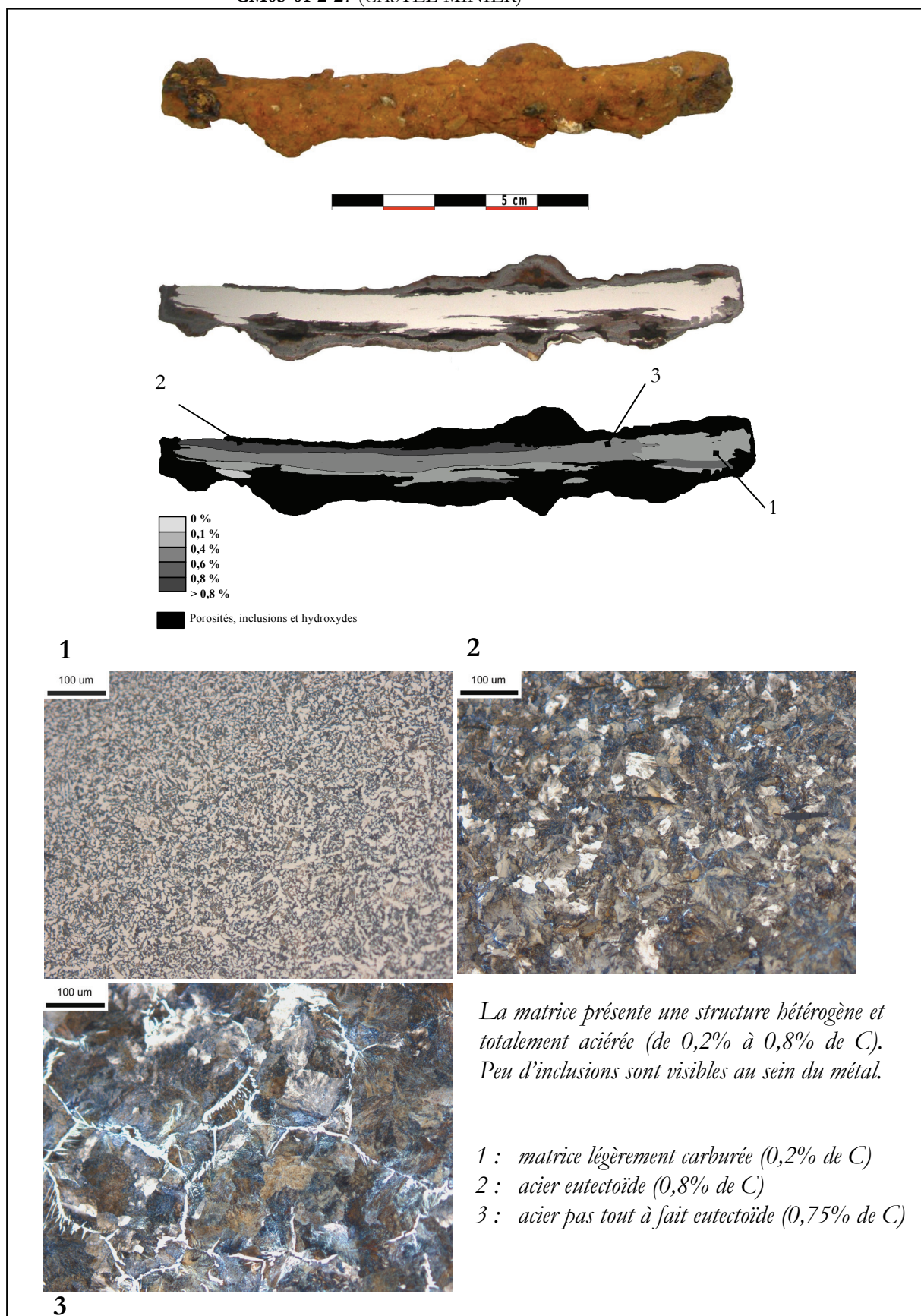




## Annexe P.7 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DE L'ECHANTILLON CM05-01-2-17 (CASTEL-MINIER)

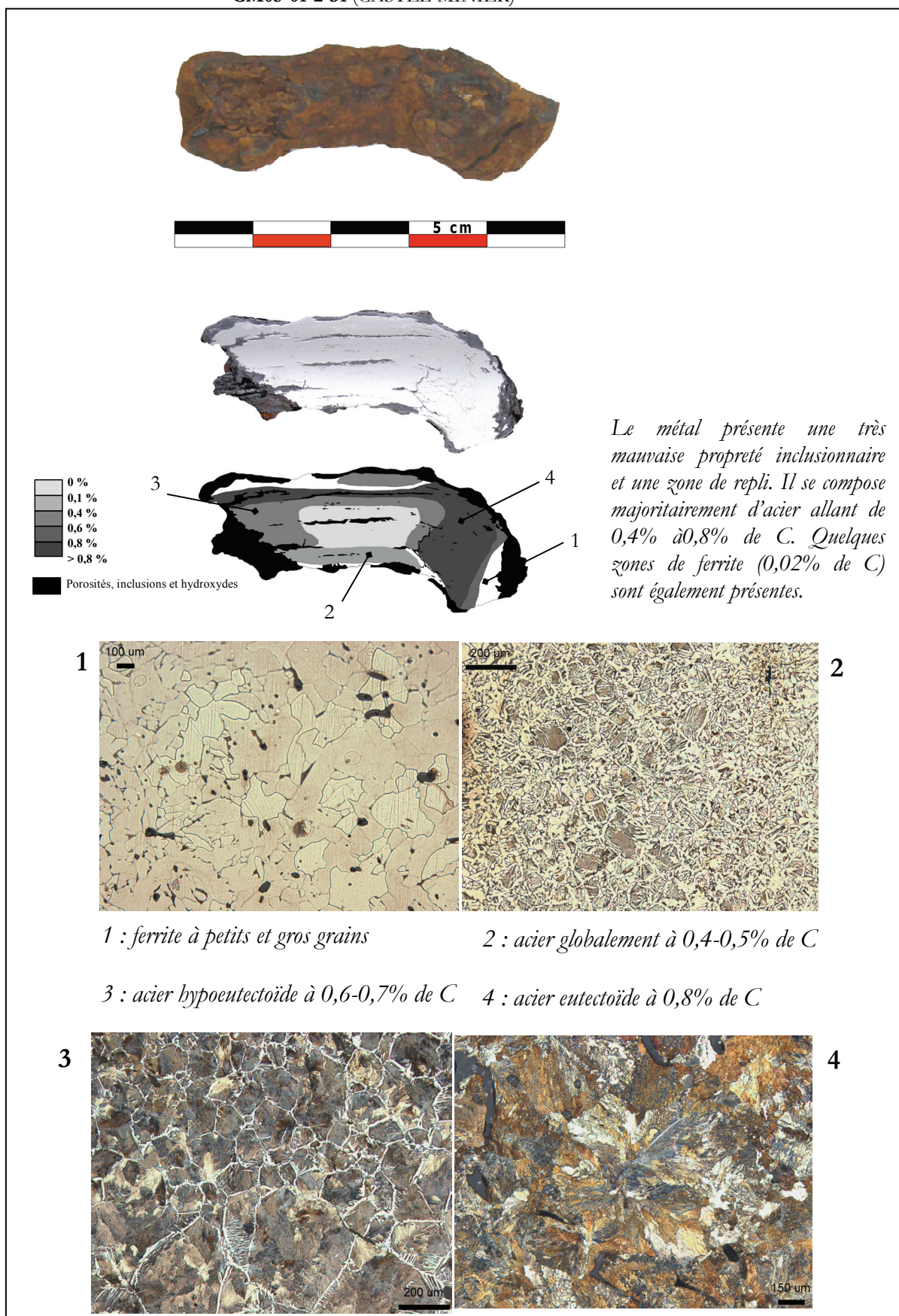


## Annexe P.8 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DE L'ECHANTILLON CM05-01-2-27 (CASTEL-MINIER)

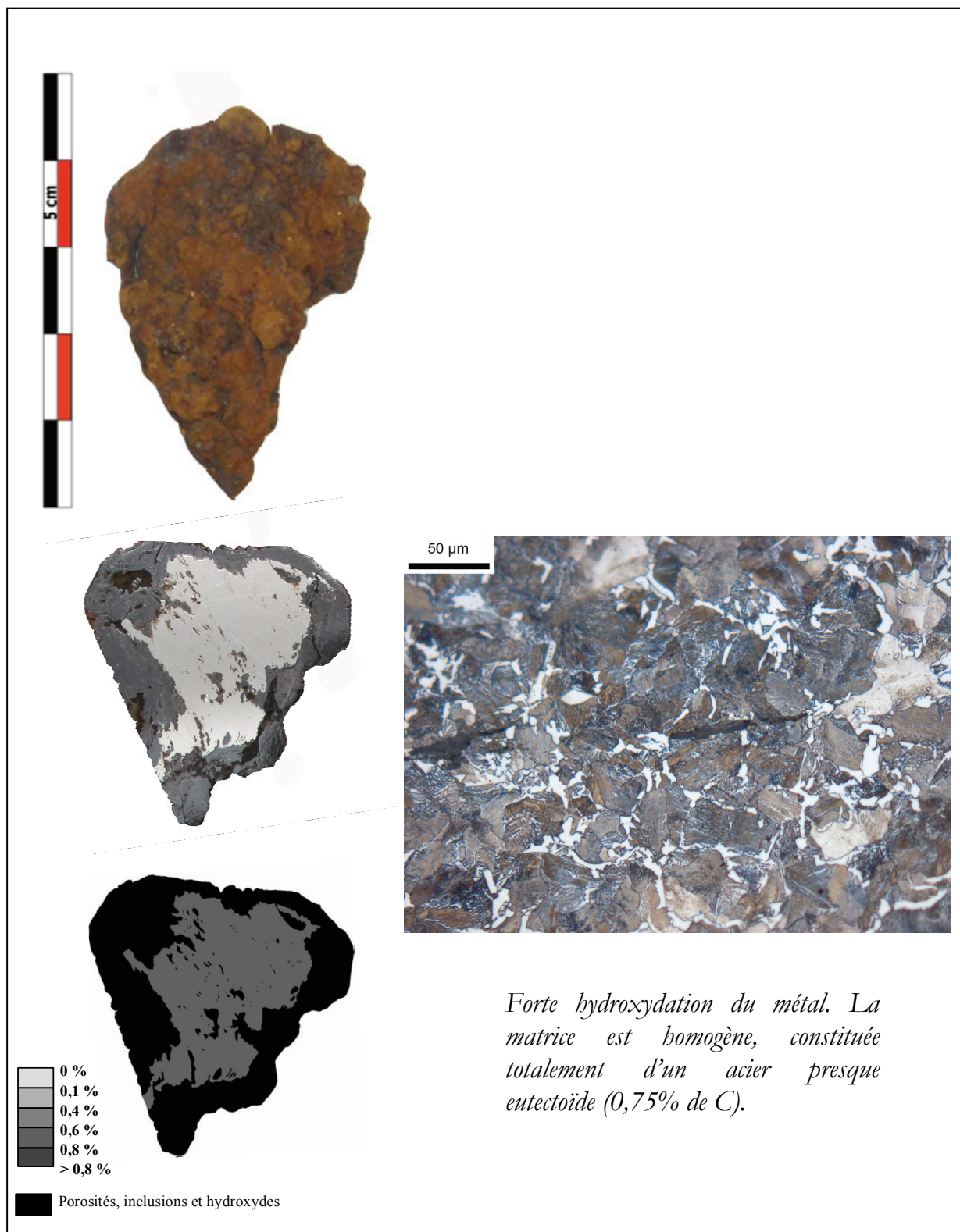




## Annexe P.9 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DE L'ÉCHANTILLON CM05-01-2-31 (CASTEL-MINIER)

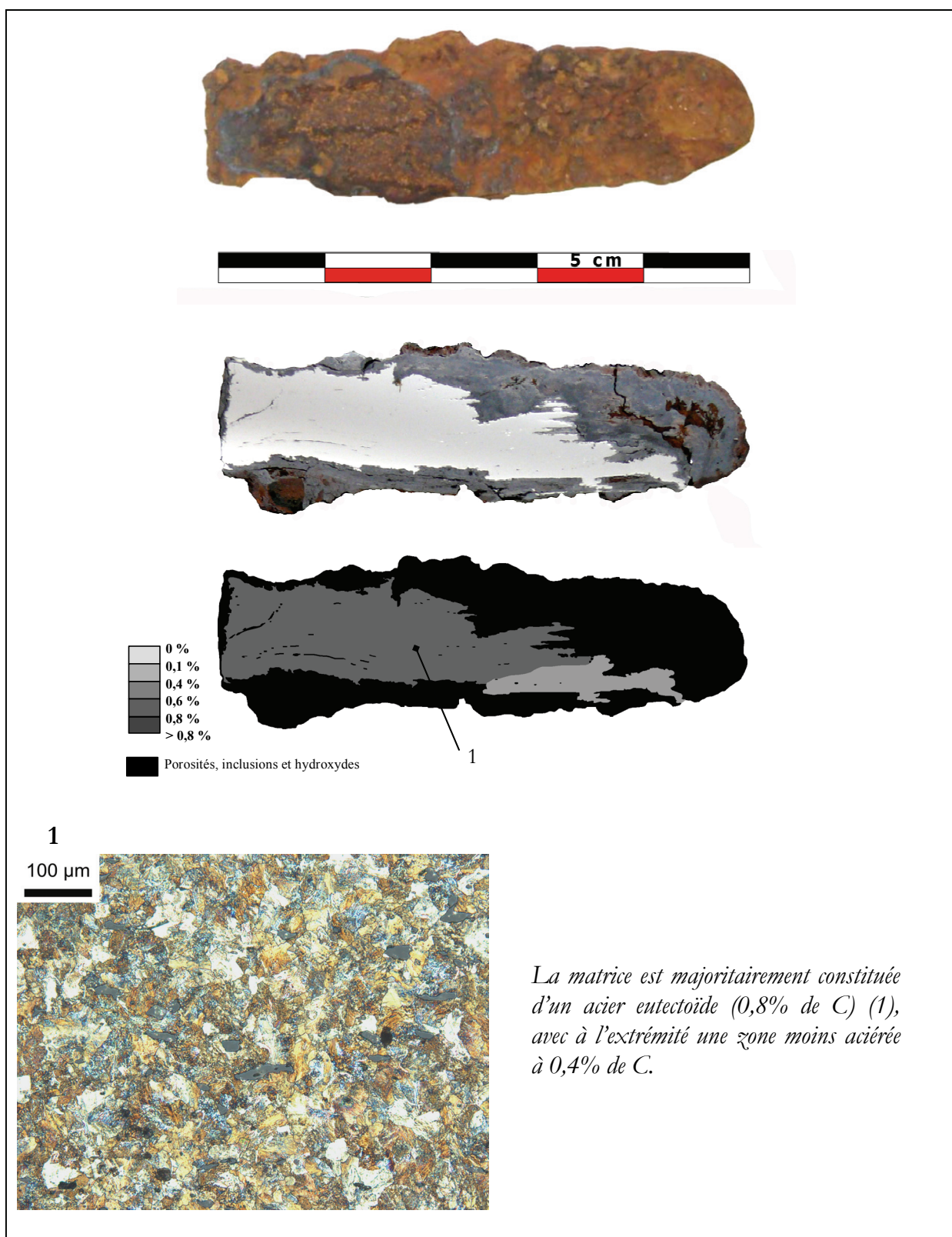


## Annexe P.10 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DE L'ÉCHANTILLON CM05-01-2-34 (CASTEL-MINIER)



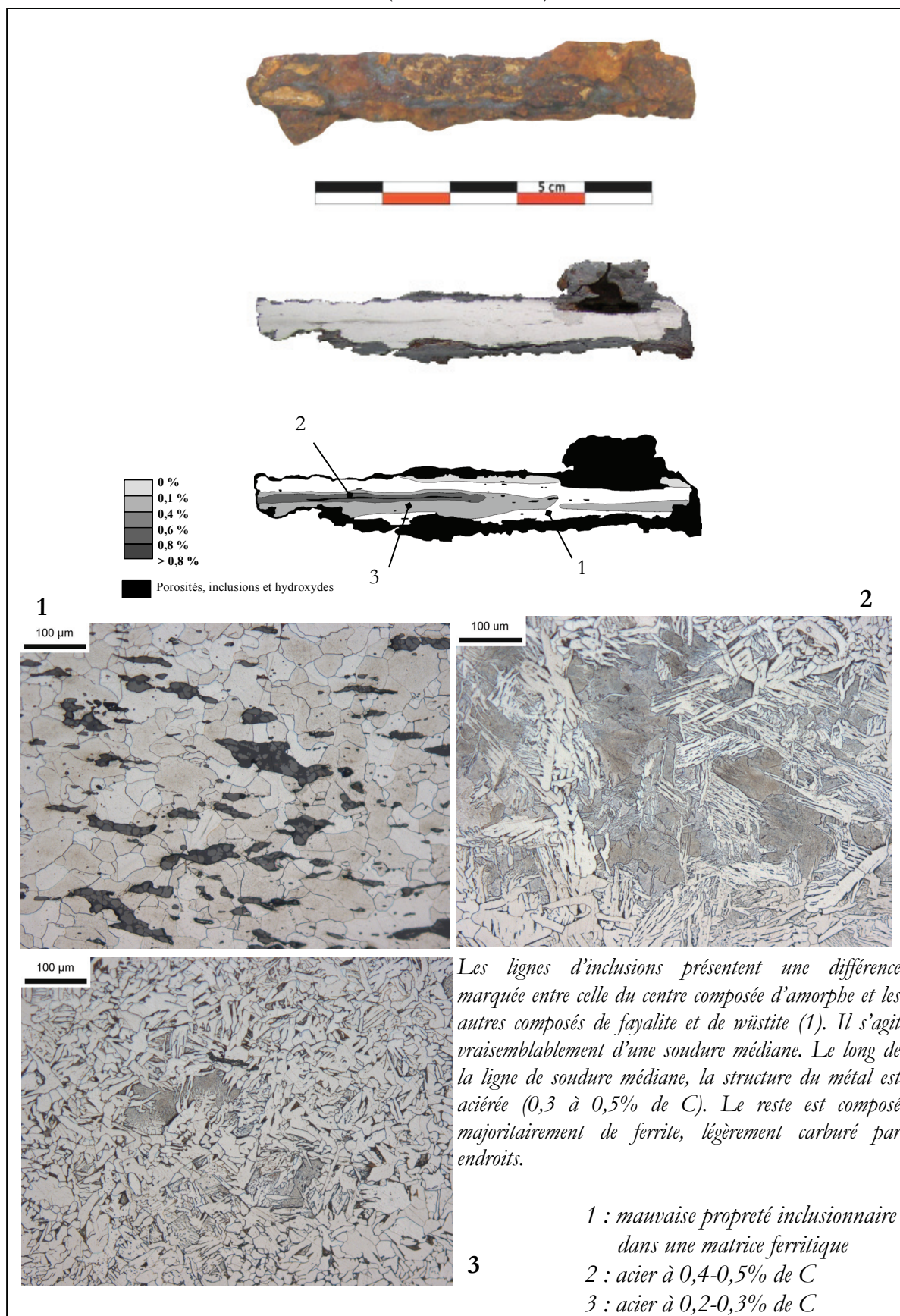


## Annexe P.11 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DE L'ECHANTILLON CM05-01-2-36 (CASTEL-MINIER)





## Annexe P.12 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DE L'ÉCHANTILLON CM05-01-2-54 (CASTEL-MINIER)

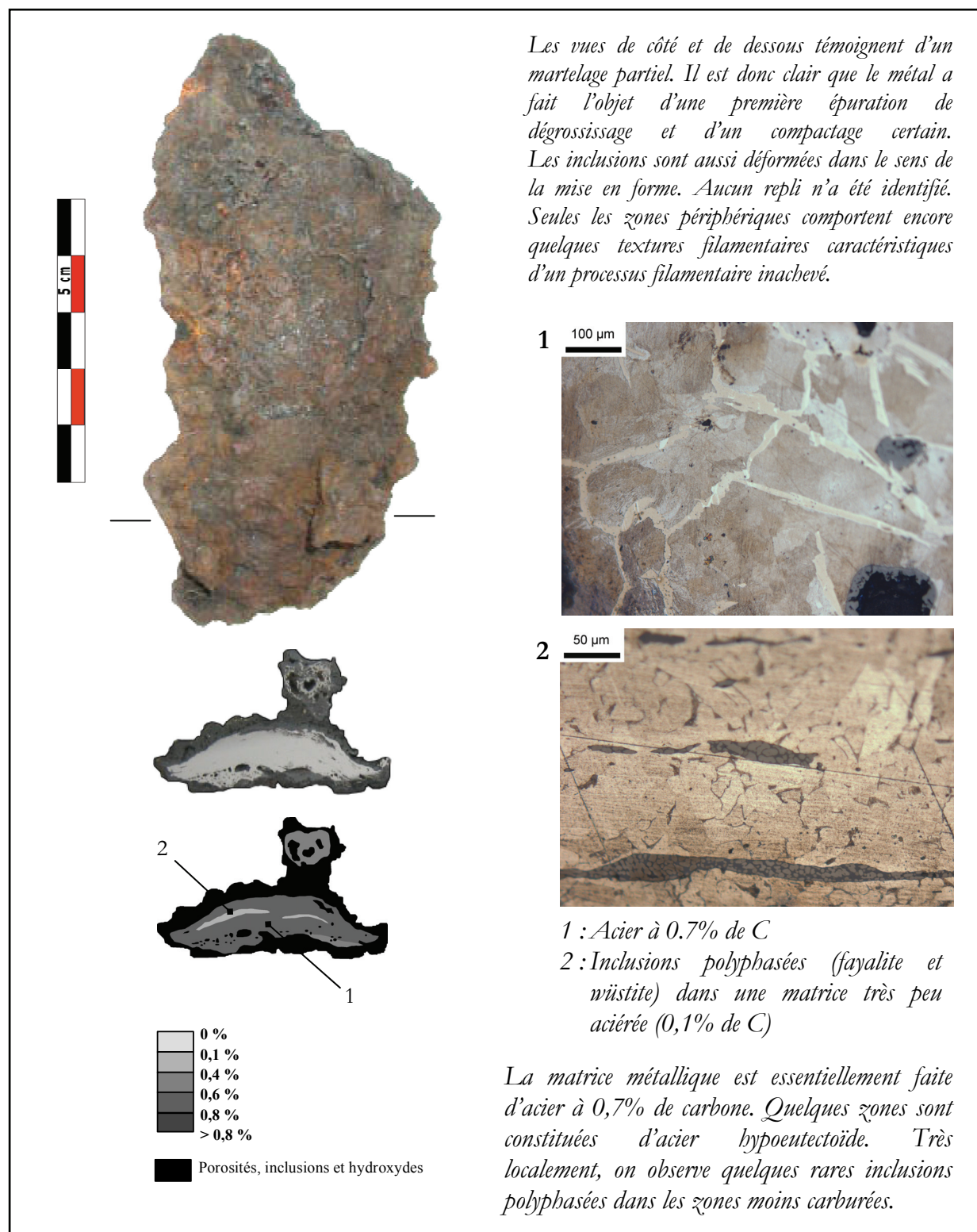


# Annexe P.13 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DE L'ÉCHANTILLON CM05-01-2-59 (CASTEL-MINIER)

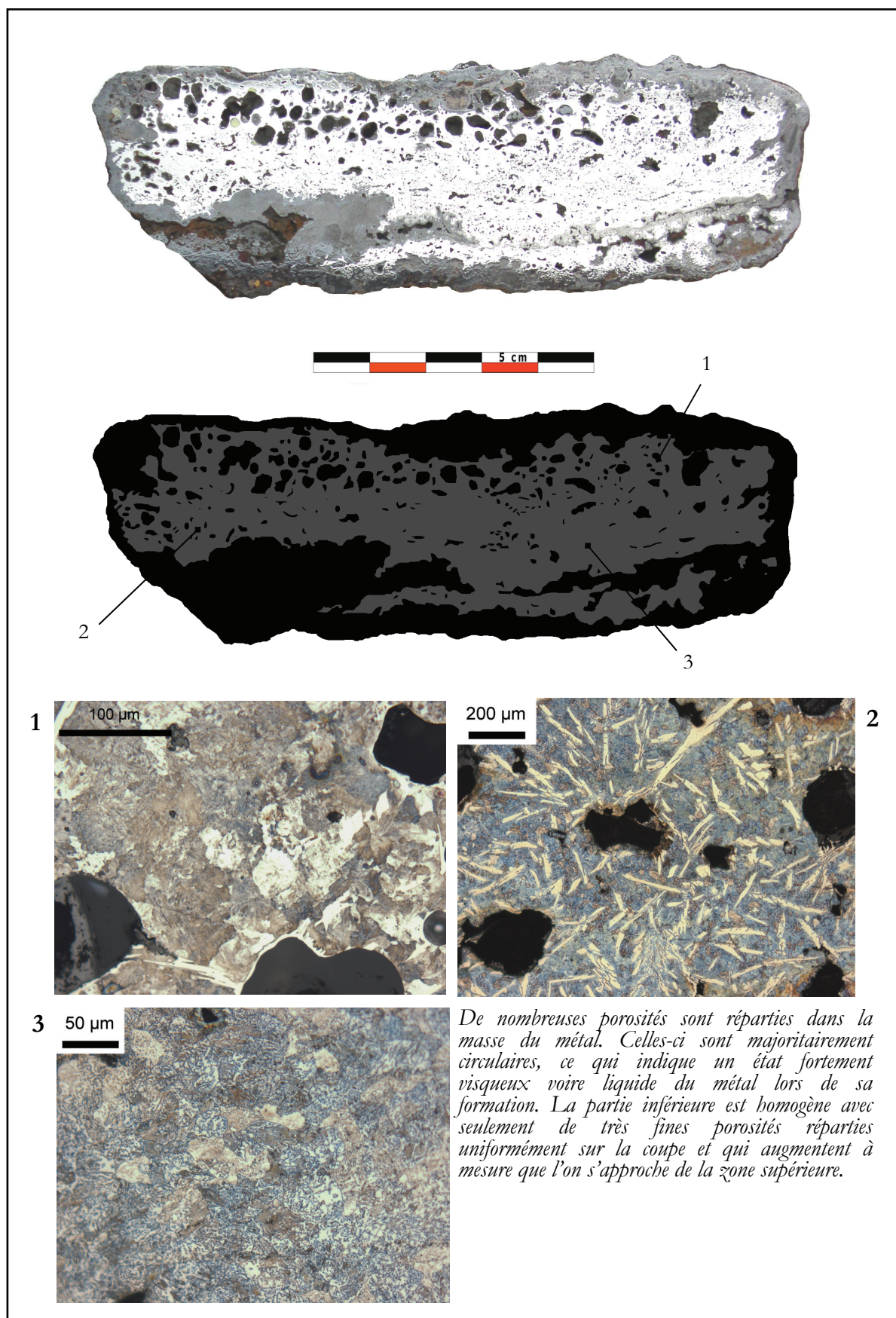




## Annexe P.14 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DE L'ECHANTILLON CM06-2004-1 (CASTEL-MINIER)

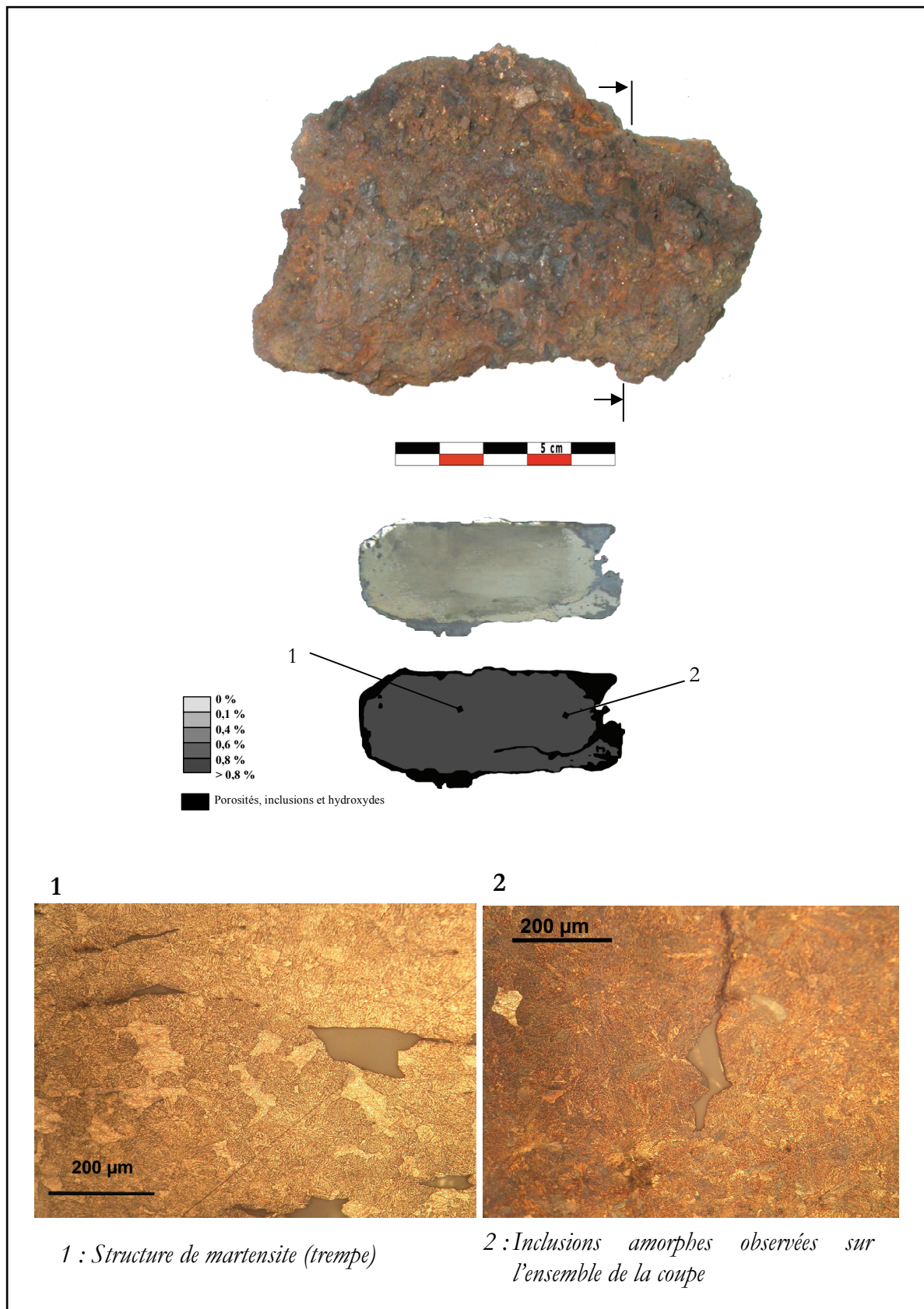


## Annexe P.15 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DE L'ECHANTILLON CM06-2004-2 (CASTEL-MINIER)





## Annexe P.16 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DE L'ECHANTILLON CM06-2008-1 (CASTEL-MINIER)



**MACROGRAPHIE :**

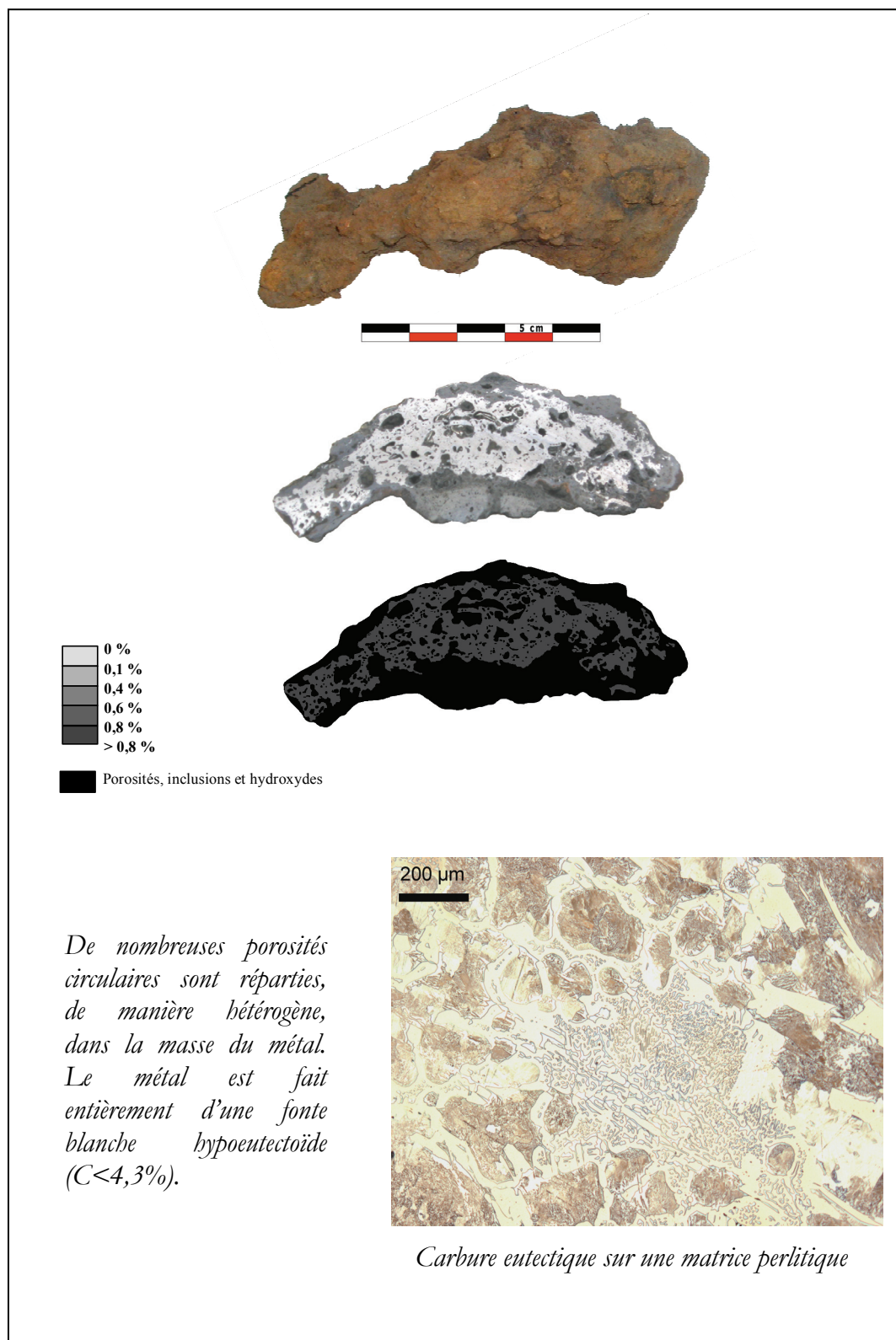
Il s'agit d'un demi-produit en forme de lingot provenant de la plus ancienne US fouillée sur le site. On décèle un écrasement dans le sens transversal. Les vues de dessus et de dessous témoignent ainsi d'un martelage partiel. Les autres faces ne semblent pas avoir été particulièrement travaillées. Le métal a donc fait l'objet d'une première épuration de dégrossissage et d'un compactage au moins sur deux faces.

**MICROGRAPHIE :**

L'ensemble des inclusions observées sur toute la surface est amorphe. L'attaque au réactif Nital révèle qu'il s'agit d'une structure de trempe. En effet, sur toute la surface on observe des aiguilles qui caractérisent une structure de martensite, engendrée au cours de la décomposition de l'austénite. La matrice est parfaitement homogène sur le plan micrographique. La trempe homogène dans la masse lui confère une grande dureté. Le traitement thermique de la trempe qui lui donne cette dureté s'accompagne également d'une fragilité aux chocs mécaniques.

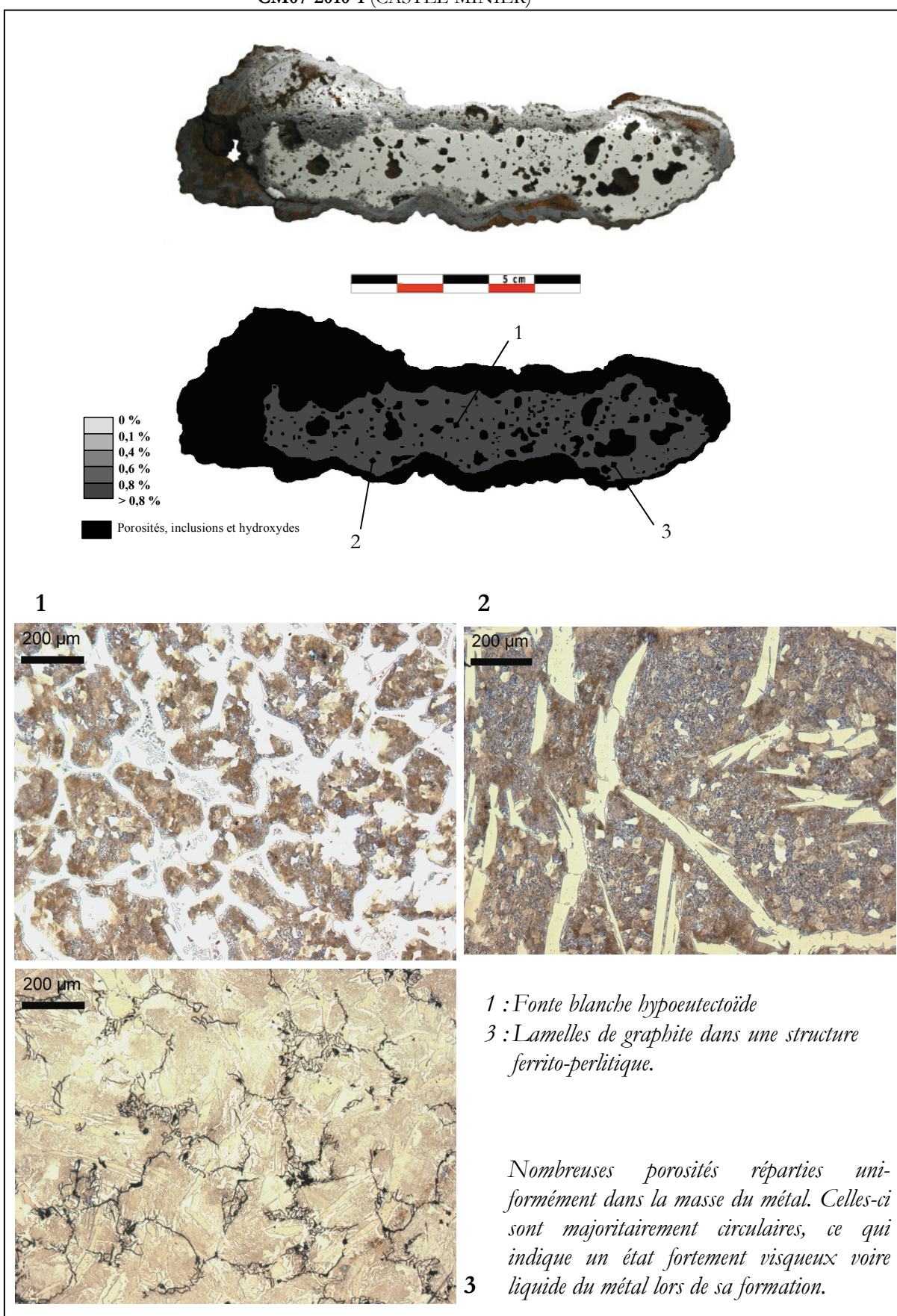
Il convient de noter qu'un objet qui a subi une trempe rend presque impossible le travail de forge du métal. L'observation d'une trempe sur du métal qui n'est pas manufacturé est étonnante. Cette structure de trempe résulte-t-elle d'actions délibérées de la part du forgeron de renforcer le matériau ?

## Annexe P.17 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DE L'ECHANTILLON CM06-F3 (CASTEL-MINIER)



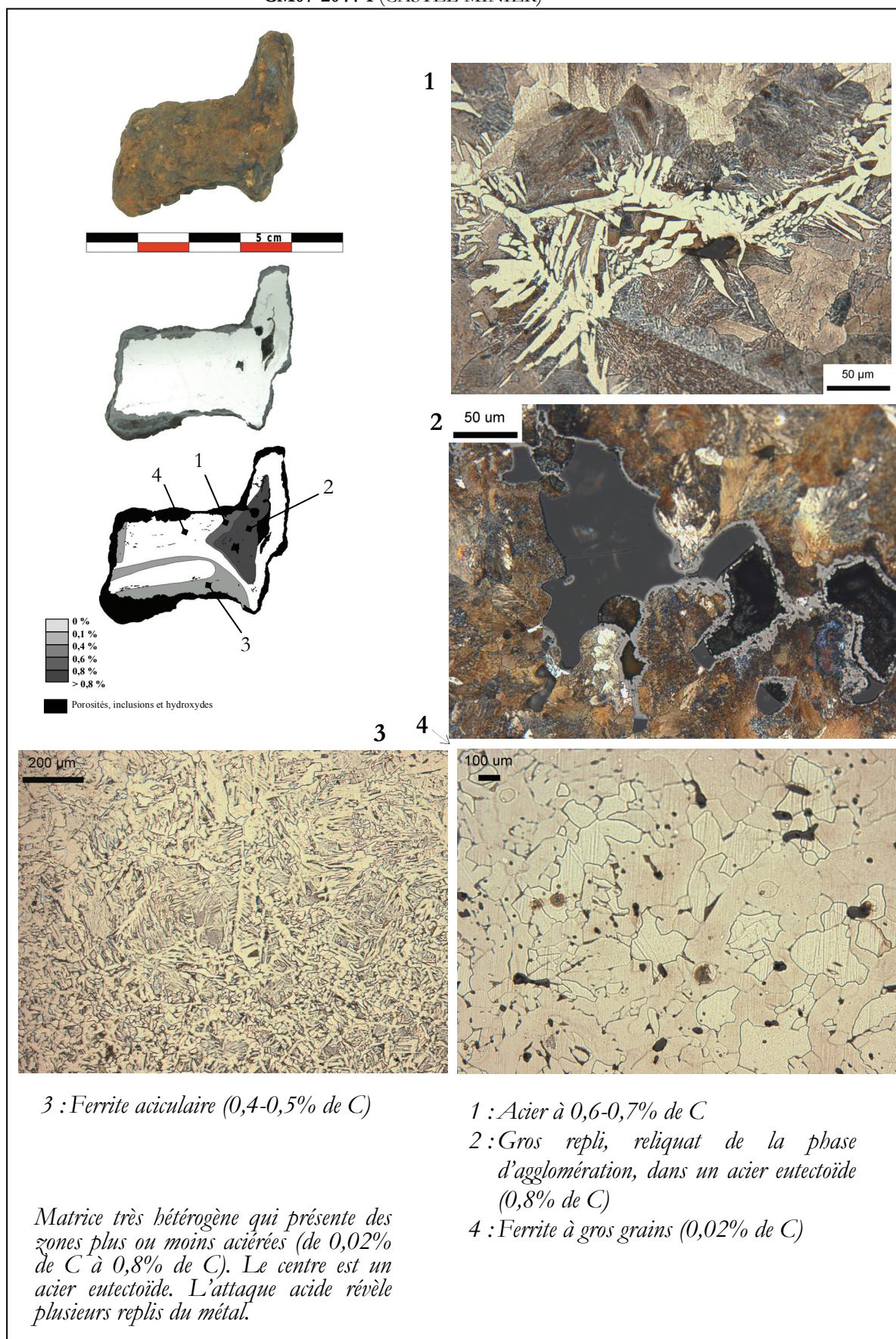


## Annexe P.18 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DE L'ÉCHANTILLON CM07-2010-1 (CASTEL-MINIER)



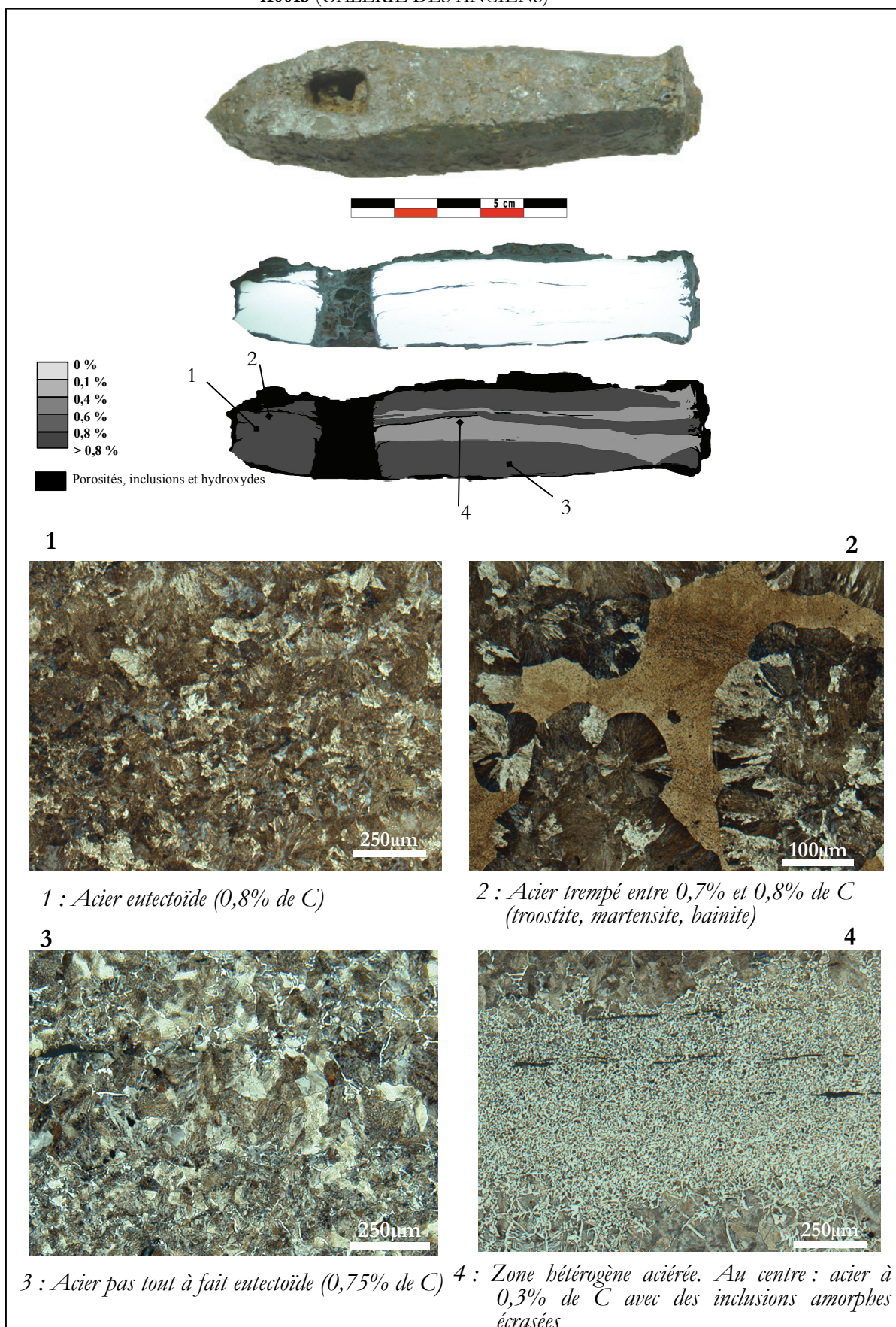


## Annexe P.19 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DE L'ECHANTILLON CM07-2044-1 (CASTEL-MINIER)

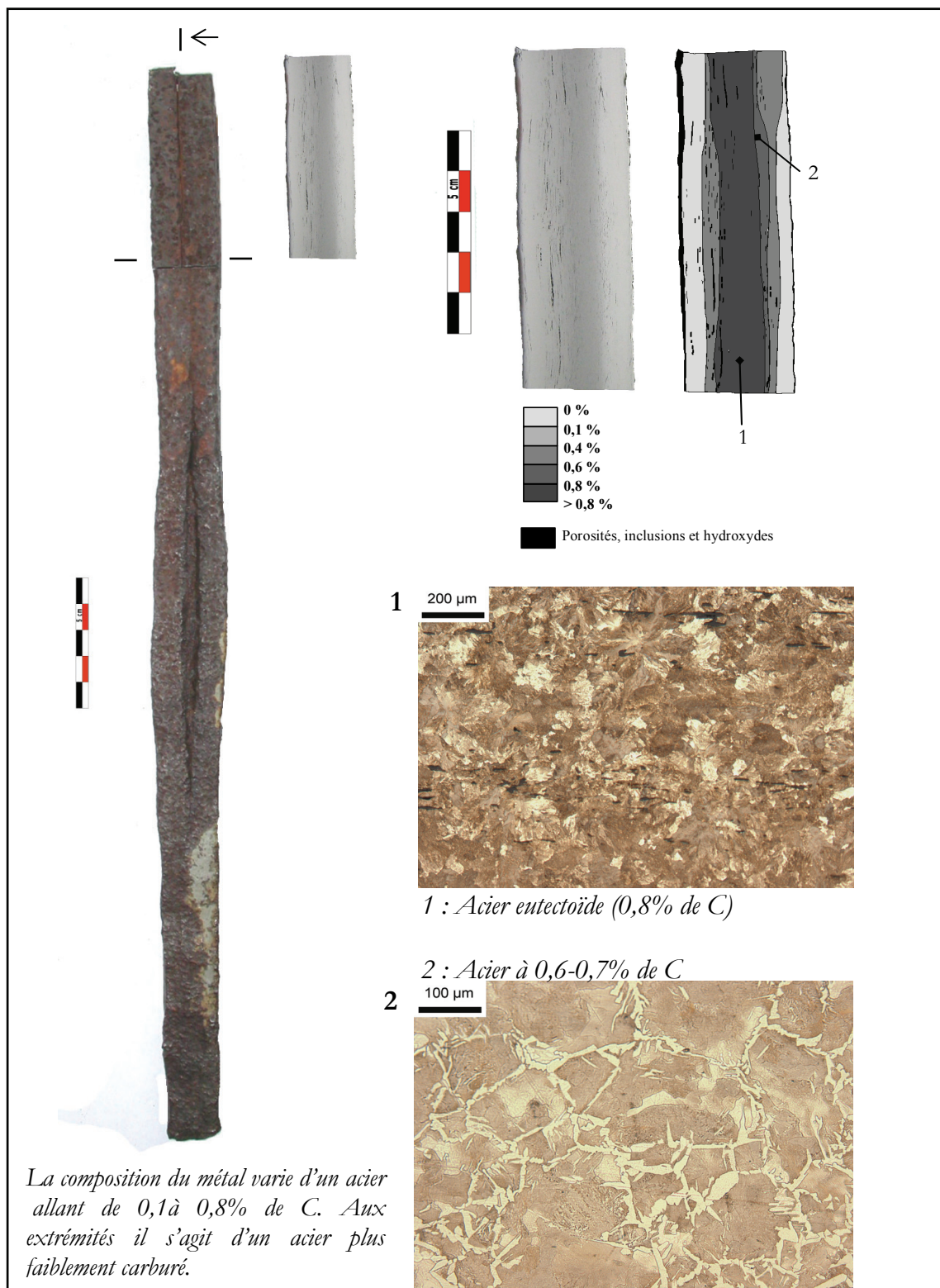




## Annexe P.20 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DE LA POINTEROLLE i10013 (GALERIE DES ANCIENS)

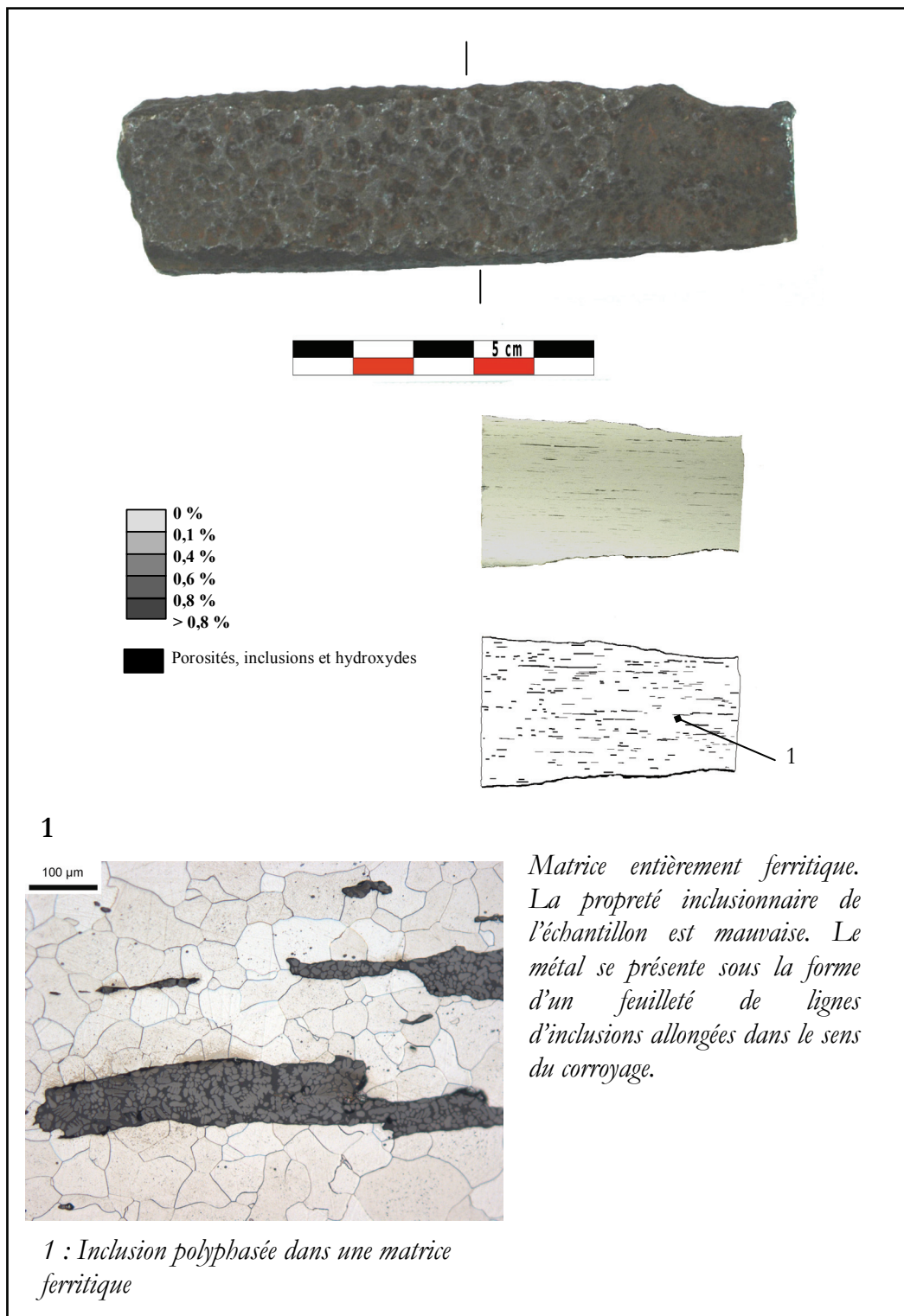


# Annexe P.21 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DU TIRANT CAP1 (CAPESTANG)

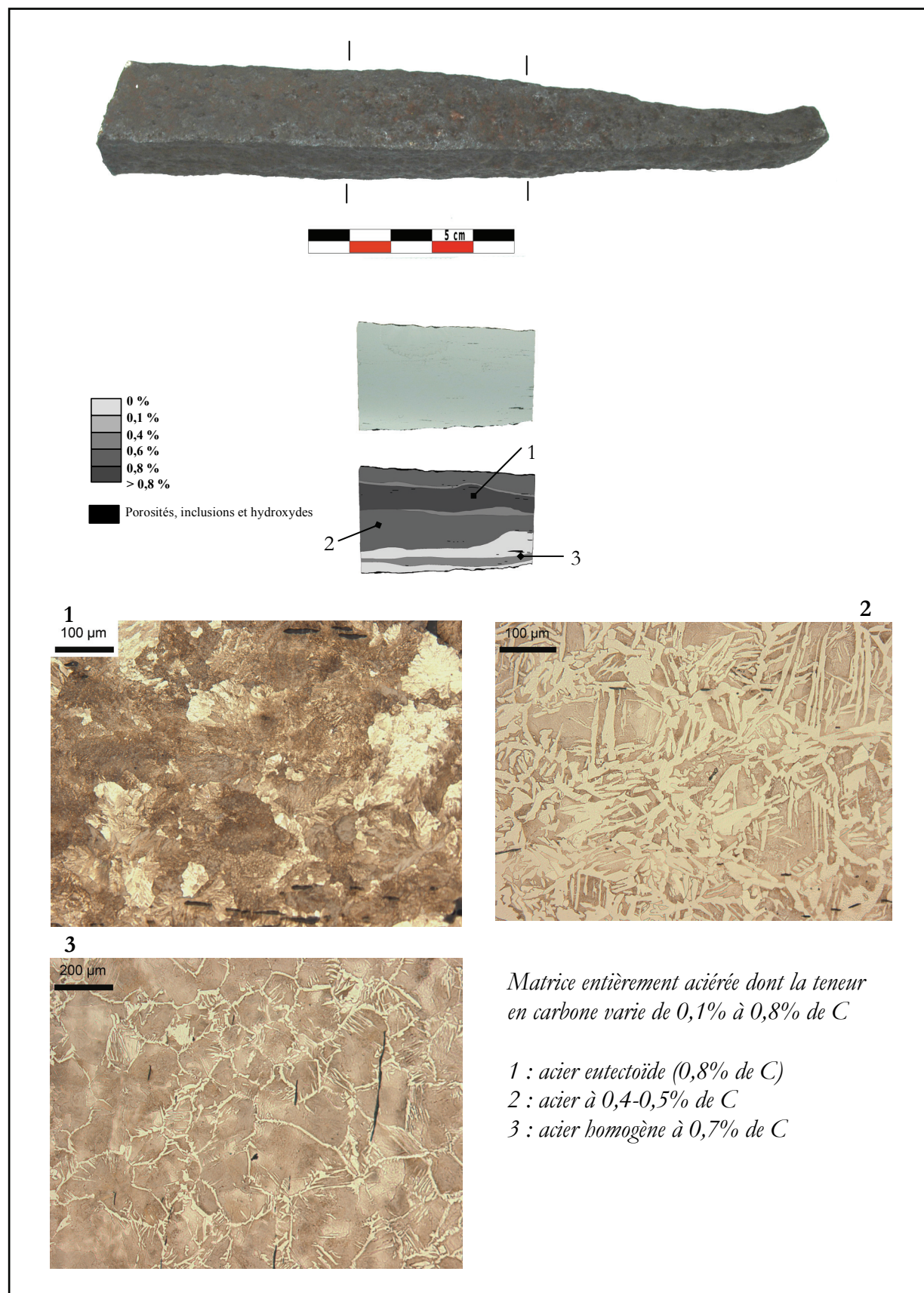




## Annexe P.22 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DU TIRANT CAP2 (CAPESTANG)

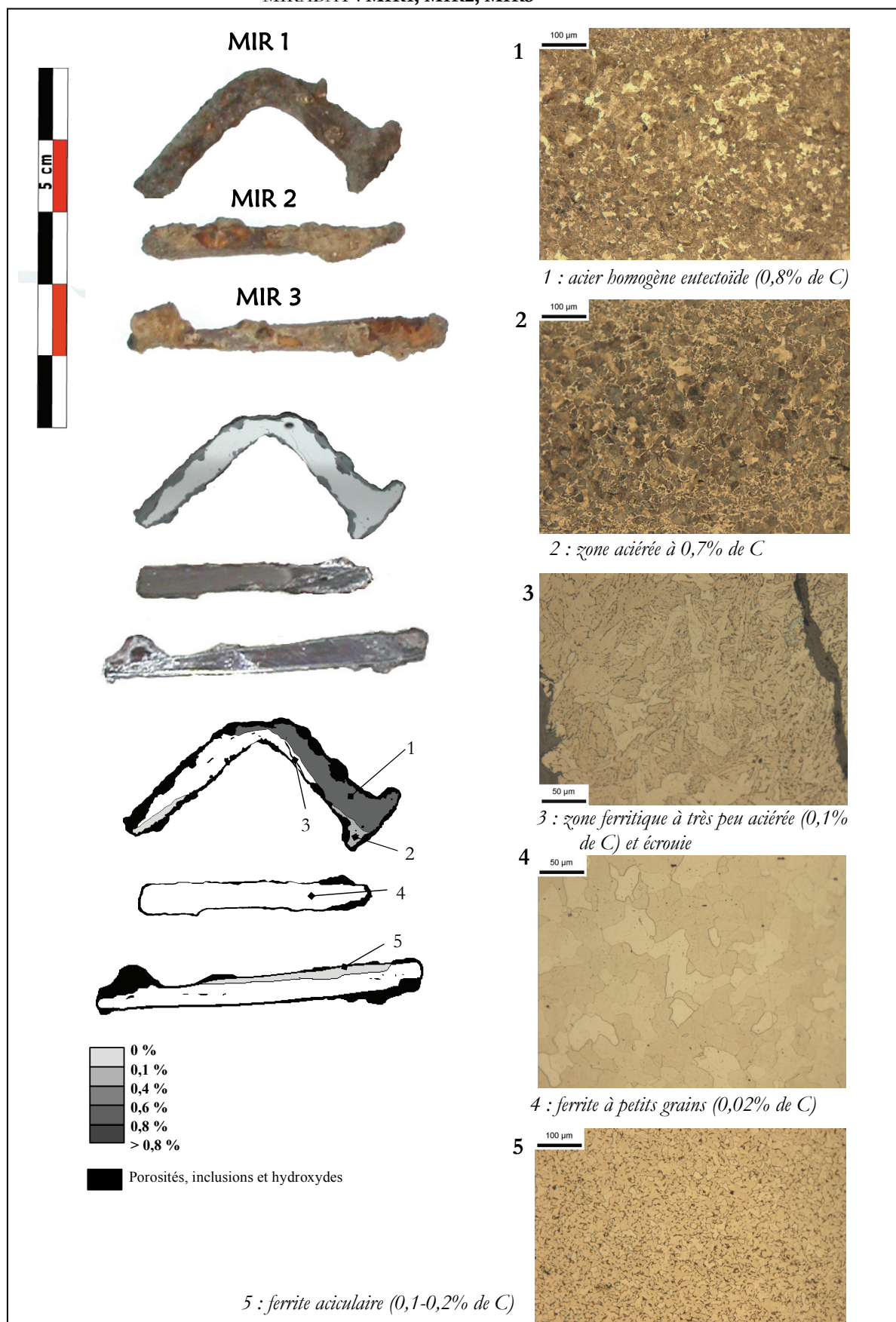


## Annexe P.23 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DU TIRANT CAP3 (CAPESTANG)

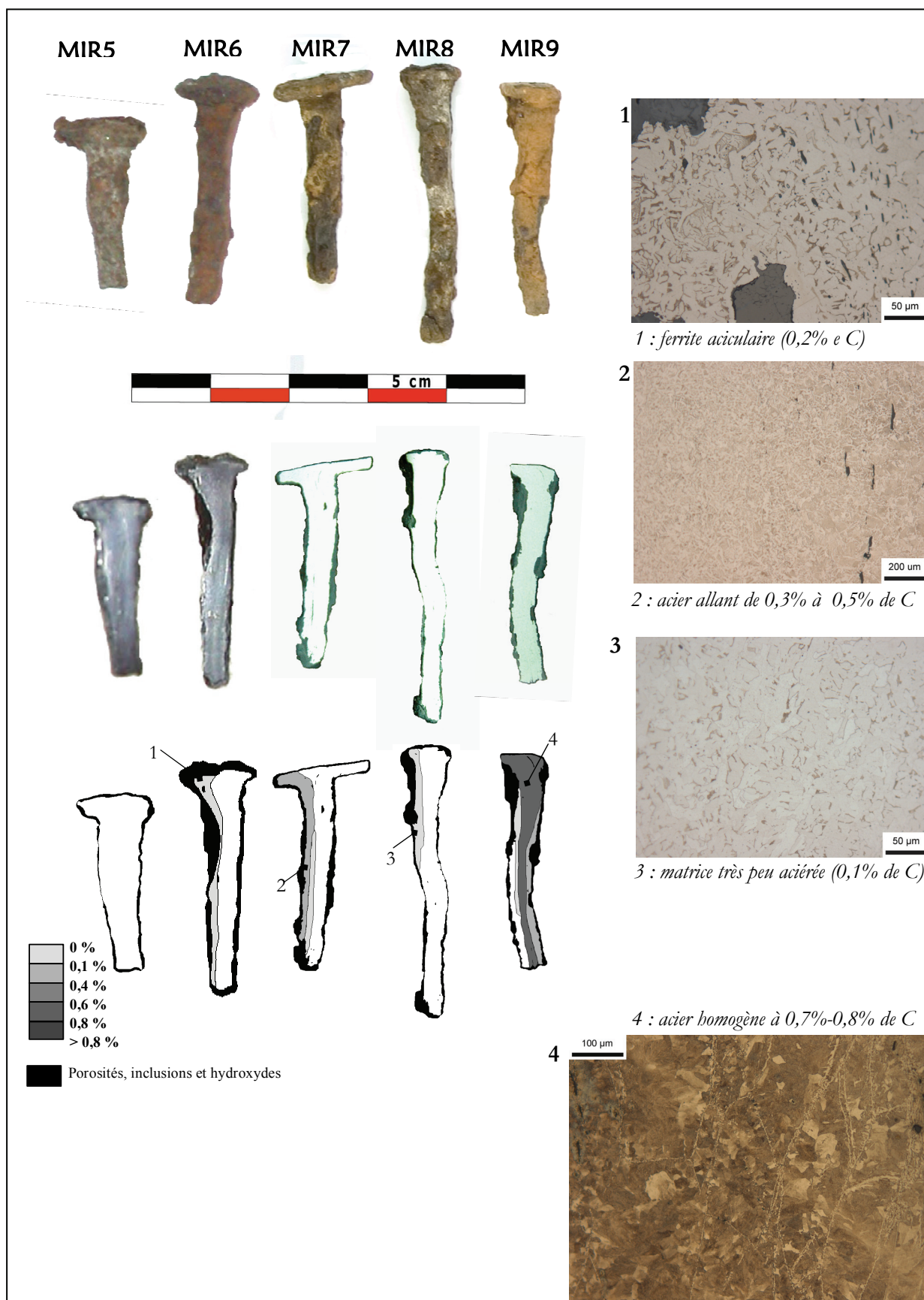




## Annexe P.24 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DES CLOUS DE MIRABAT : MIR1, MIR2, MIR3

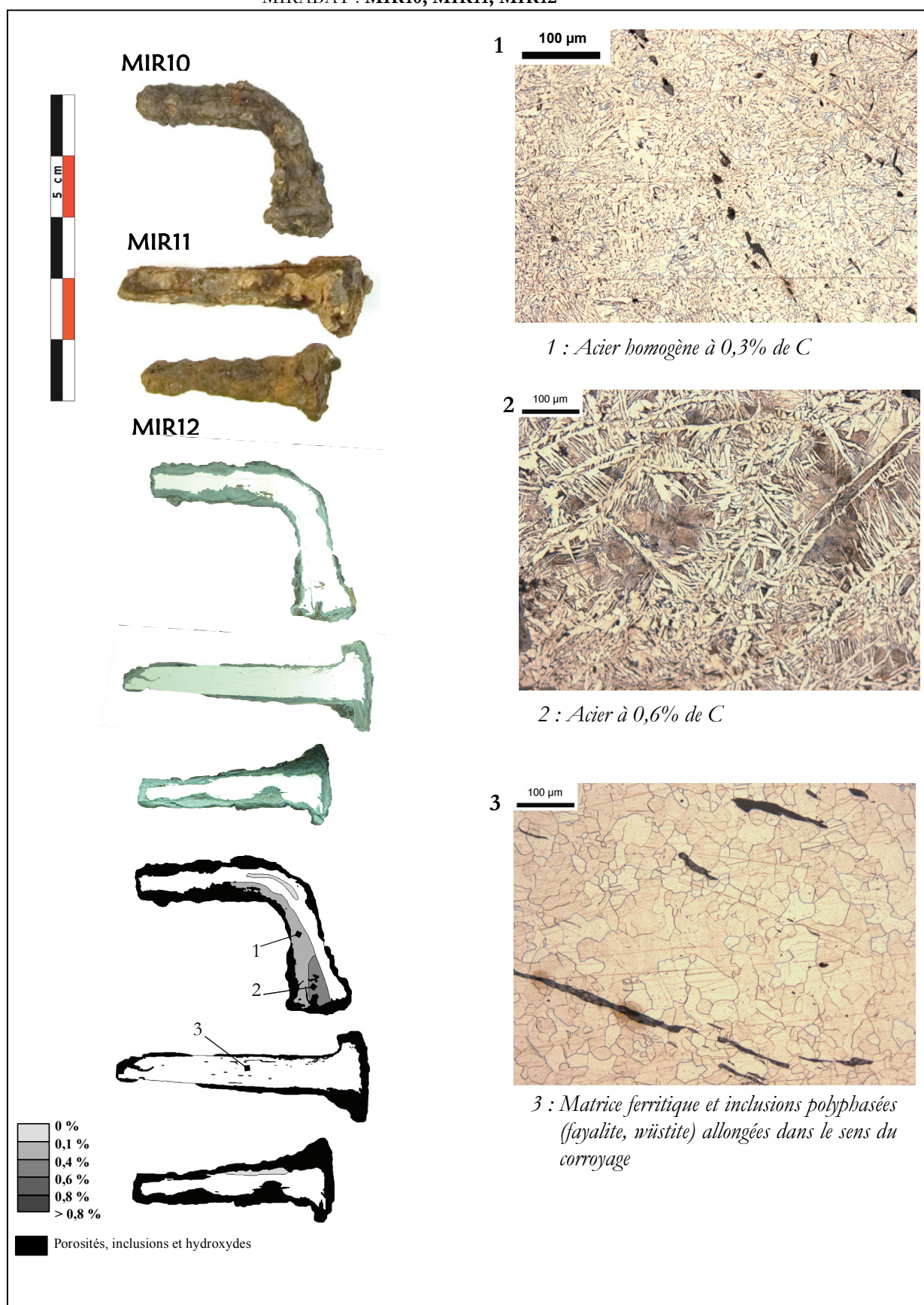


## Annexe P.25 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DES CLOUS DE MIRABAT : MIR5, MIR6, MIR7, MIR8, MIR9



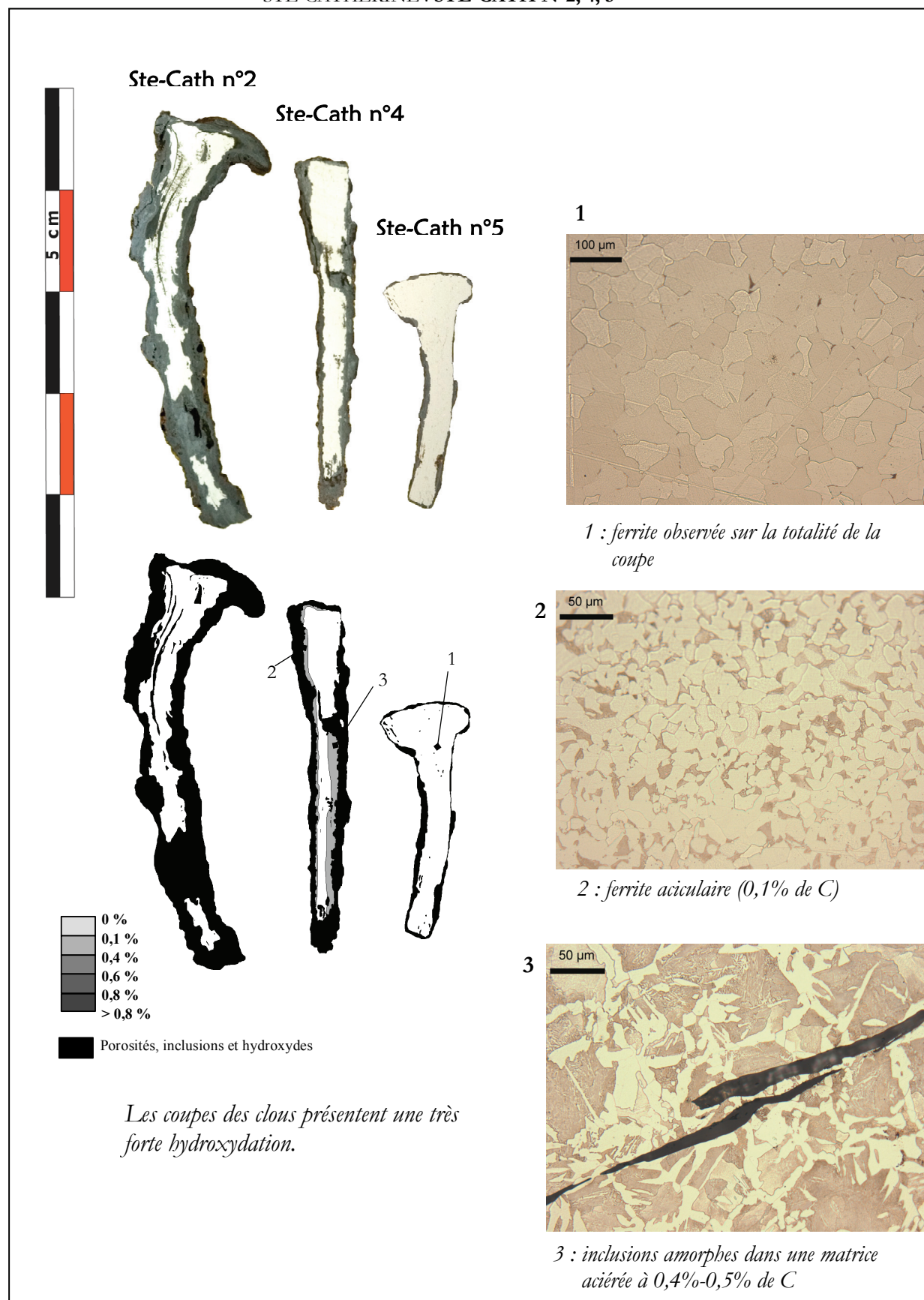


## Annexe P.26 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DES CLOUS DE MIRABAT : MIR10, MIR11, MIR12

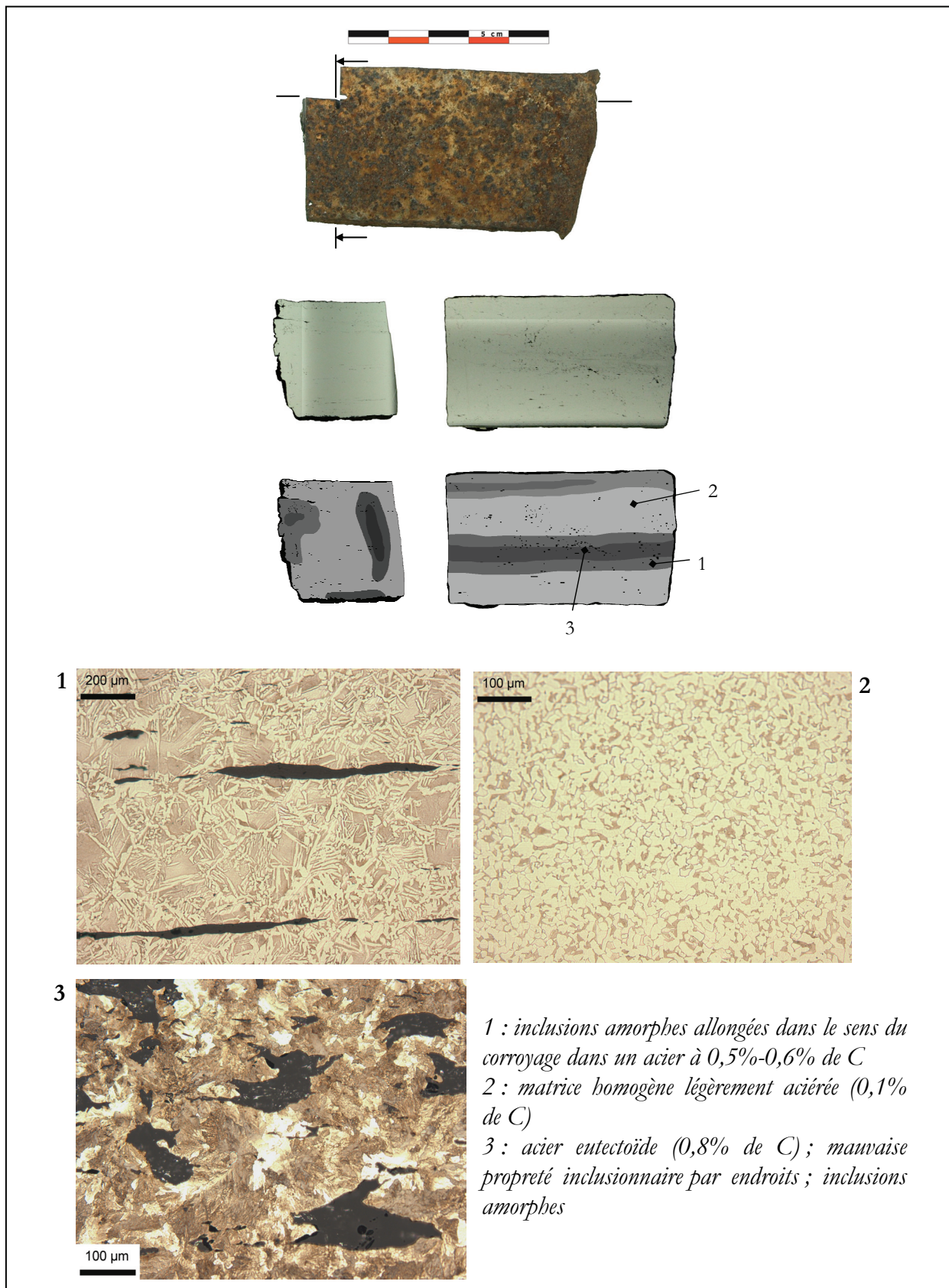




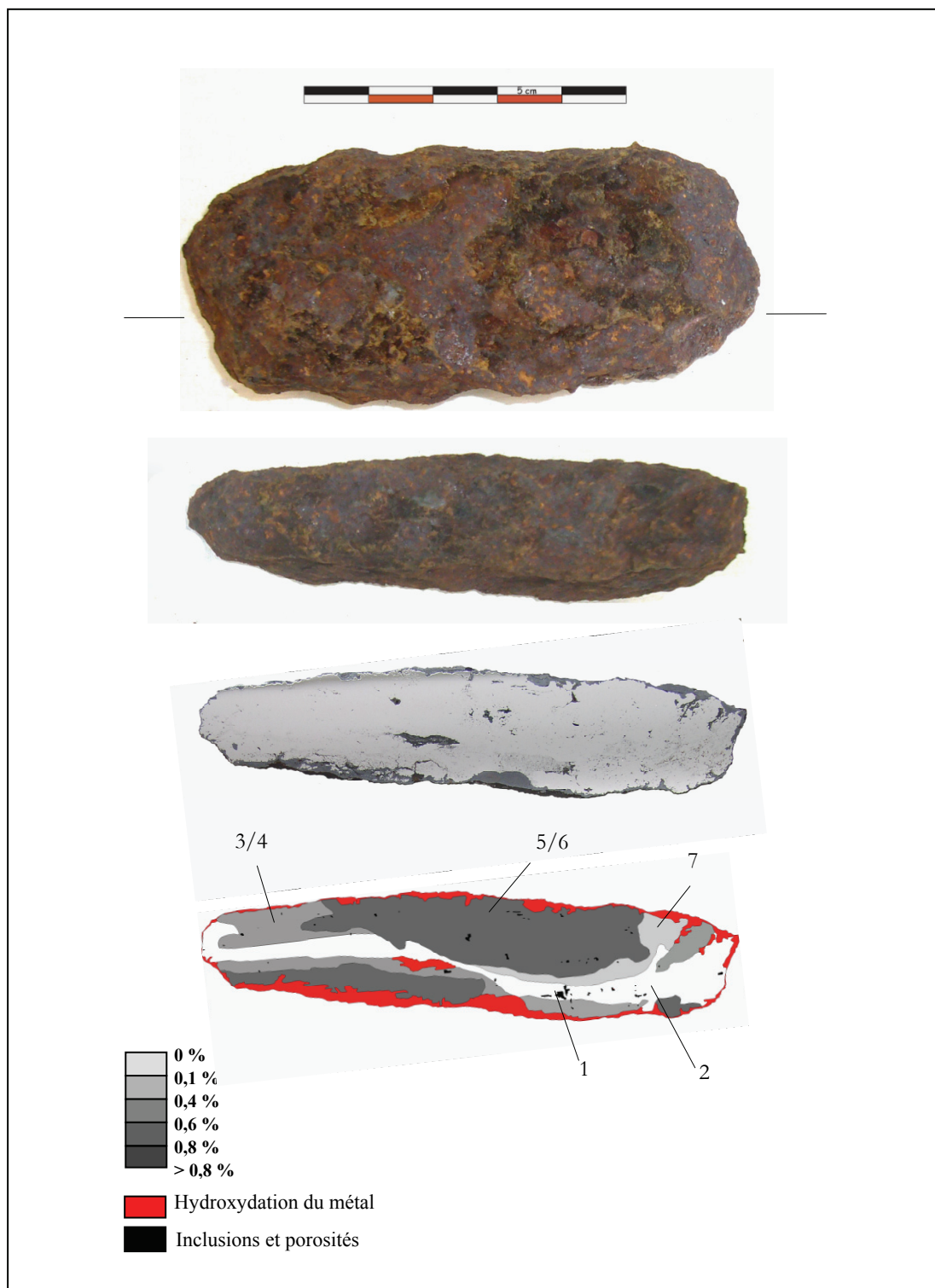
## Annexe P.27 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DES CLOUS DE STE-CATHERINE : STE-CATH N°2, 4, 5



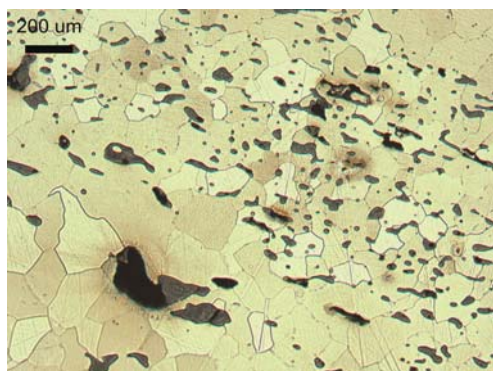
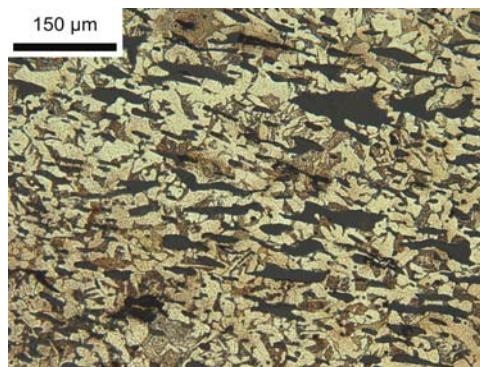
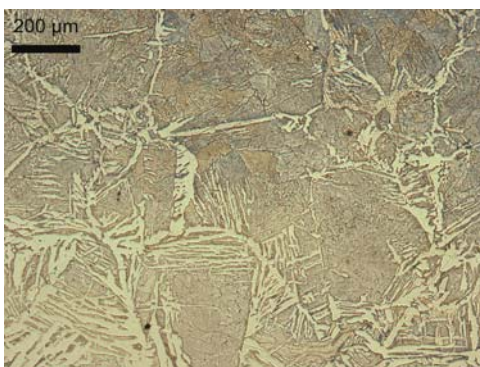
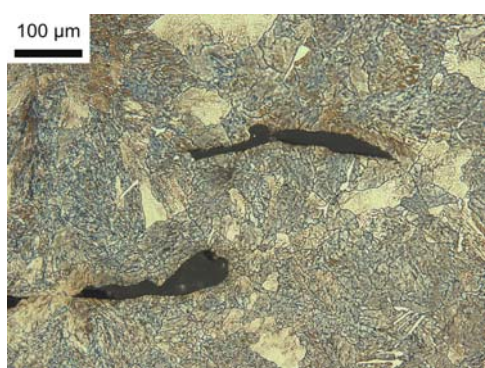
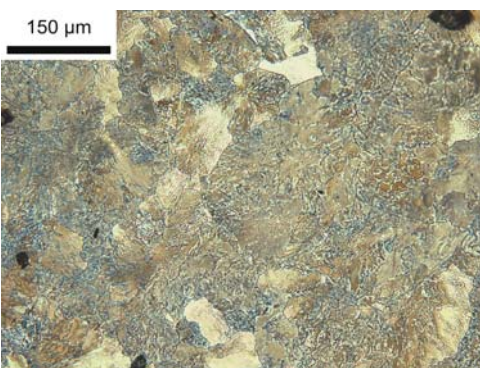
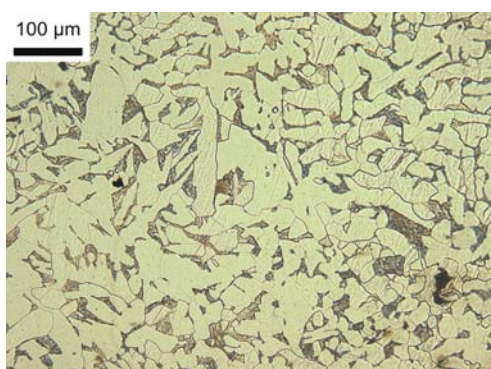
# Annexe P.28 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DU TIRANT GP3.4 (PALAIS-DES-PAPES)



## Annexe P.29 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DU LINGOT US1772 (LOMBARDIE)





**Micro 1****Micro 2****Micro 3****Micro 4****Micro 5****Micro 6****Micro 7**

## **MACROGRAPHIE**

Il s'agit d'un lingot de 8,5 cm de long et de section rectangulaire, dont la forme générale s'affine à l'une des extrémités. La coupe révèle un métal qui présente une très mauvaise propreté inclusionnaire par endroits. Les porosités et inclusions peuvent être de taille millimétrique. Les plus grosses inclusions comportent de nombreuses porosités circulaires ce qui indique une très forte viscosité, voire une liquéfaction lors de leur formation. Elles ne présentent pas de déformation longitudinale, parallèle aux bords ce qui semble indiquer une absence de corroyage.

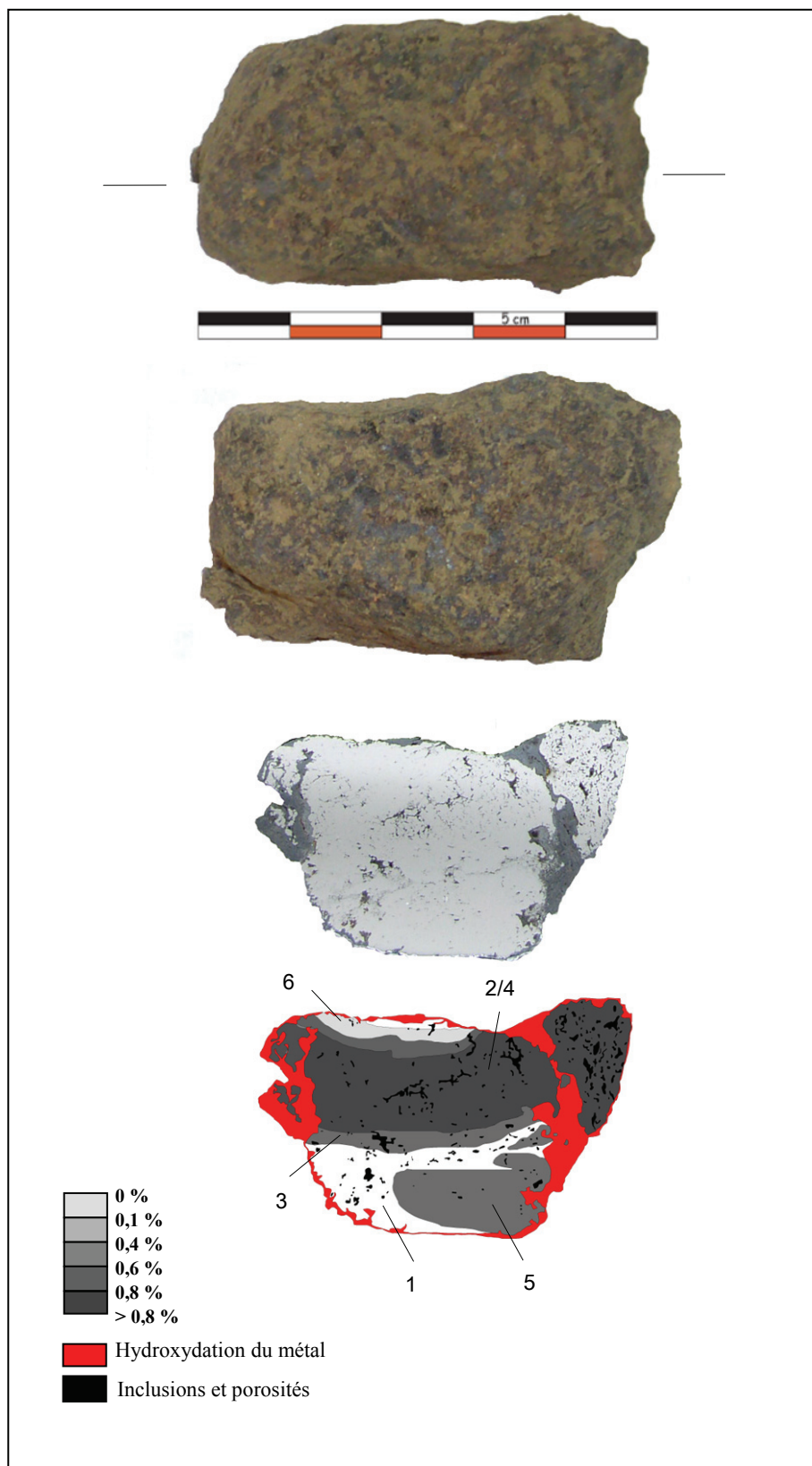
## **MICROGRAPHIE**

L'analyse métallographique révèle une propreté inclusionnaire de ce métal très mauvaise, visible notamment du côté de l'extrémité la plus large dans la partie (1/2).

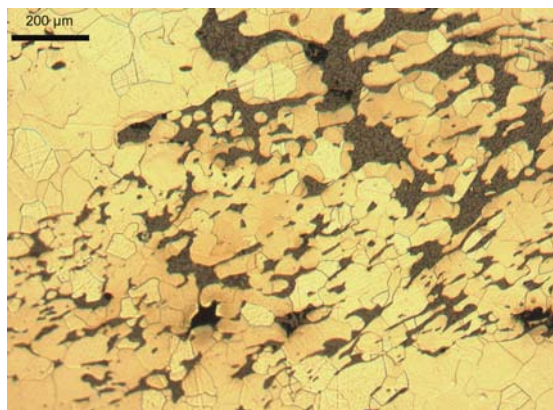
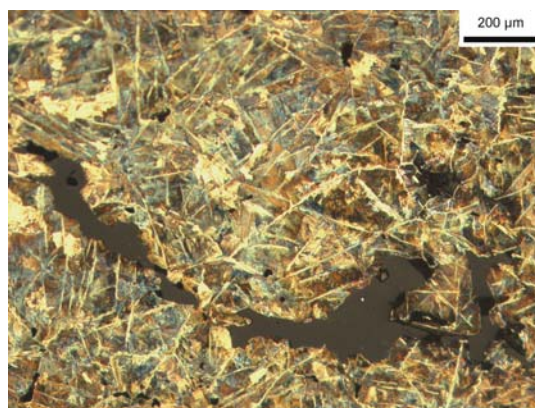
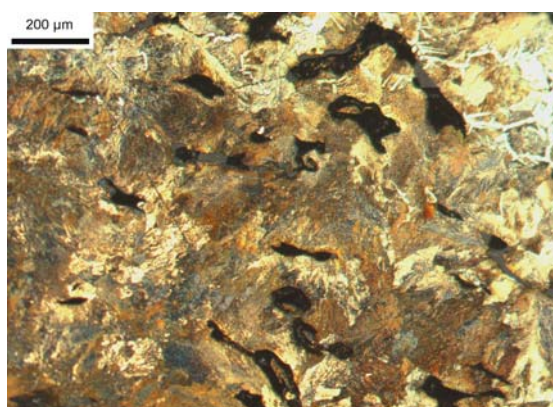
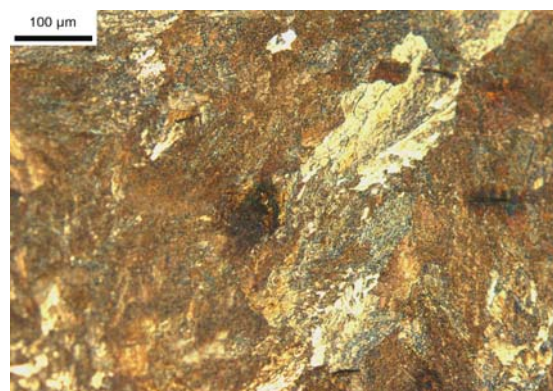
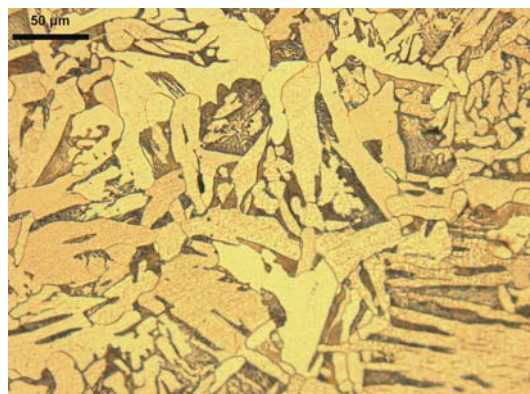
Les inclusions observées, nombreuses et réparties de façon hétérogène, sont majoritairement amorphes (4), tandis que certaines sont composées de fayalite et globules de wüstite majoritairement présentes dans la ferrite. En plus des inclusions, la face polie présente un nombre non négligeable de porosités, remplies parfois d'oxydes et d'oxyhydroxydes de fer.

Après attaque au nital, on observe une composition hétérogène du métal composé de lignes plus ou moins aciérées. Le centre est plutôt ferritique (1) tandis que la périphérie est davantage aciérée allant de 0,2 (6) à 0,8% (5) de carbone. La majorité du métal est constitué d'acier très carburé, eutectoïde.

# Annexe P.30 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DU LINGOT US1660 (LOMBARDIE)





**Micro 1****Micro 2****Micro 3****Micro 4****Micro 5****Micro 6**

**MACROGRAPHIE :**

Il s'agit d'un lingot de 4,5 cm de long et de section beaucoup moins rectangulaire que le lingot US 1772. Le métal présente une très mauvaise propreté inclusionnaire sur toute la surface de l'échantillon. De nombreuses inclusions sont visibles.

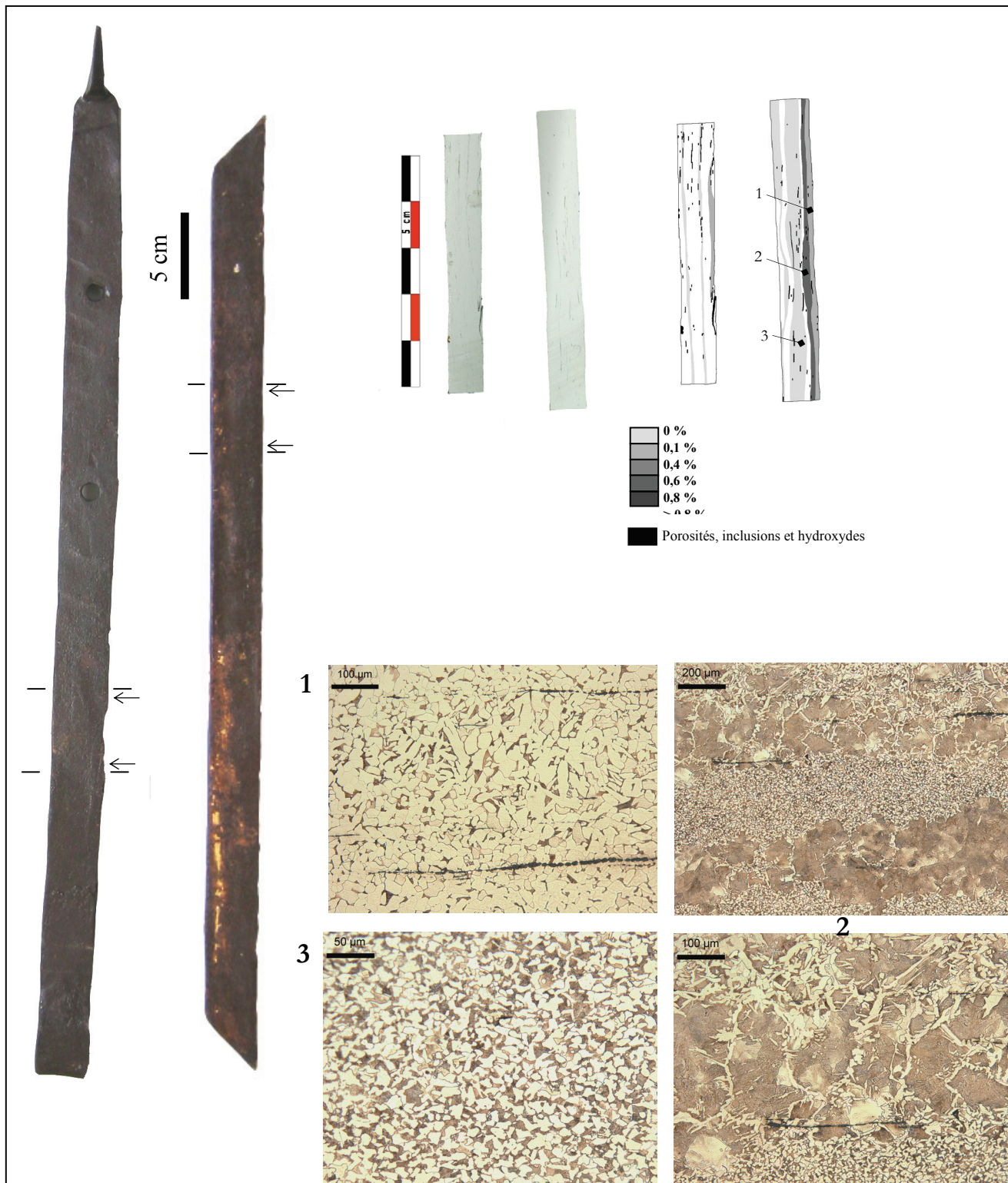
**MICROGRAPHIE :**

Comme pour l'autre lingot, un grand nombre d'inclusions d'aspect amorphe ont été observées au microscope optique mais, en revanche, aucune porosité n'est visible. De plus, les inclusions sont allongées dans le sens perpendiculaire au martelage (dans le sens de la longueur de l'objet) signe d'un martelage plus poussé que pour le lingot. Cet objet proviendrait d'une étape postérieure de la chaîne opératoire.

Le lingot a une matrice à dominante ferritique avec quelques zones faiblement carburées à moins de 0,35%<sub>mass</sub> de carbone. Les analyses métallographiques montrent que l'objet a une matrice à dominante eutectoïde (0,8%<sub>mass</sub> C) à hypereutectoïde (> 0,8%<sub>mass</sub> C). Sur la partie supérieure de l'objet, la teneur en carbone baisse (0,7%<sub>mass</sub> C).



## Annexe P.31 - OBSERVATIONS METALLOGRAPHIQUES DE L'ECHANTILLON Clé16 (PIEMOMT)

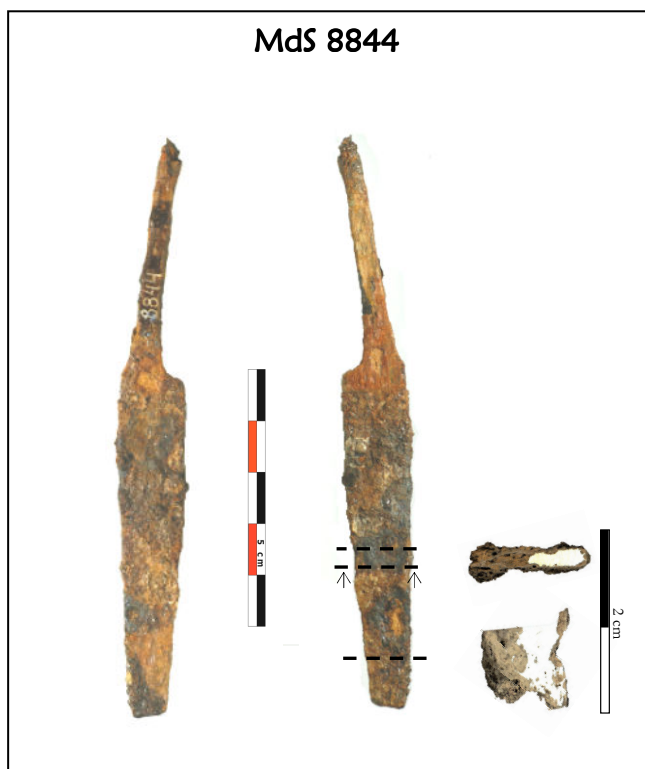


## **Annexe Q**

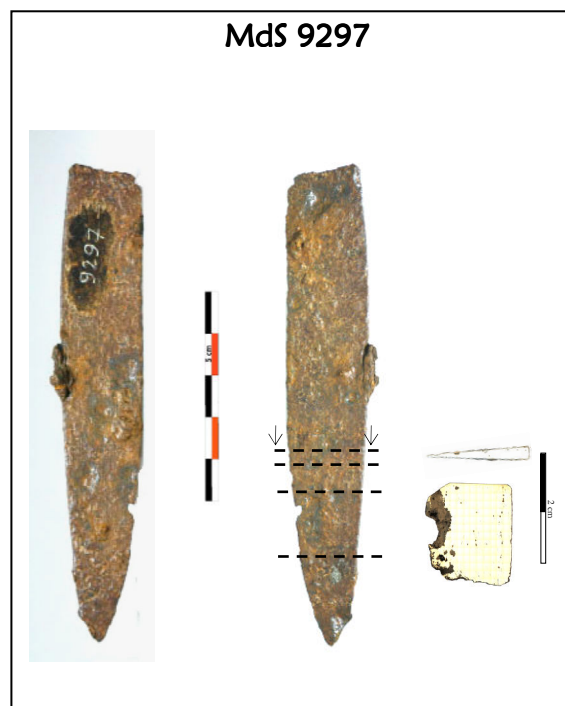
CORPUS DES OBJETS DU SITE DE MONTRÉAL-DE-SOS  
ÉTUDIÉS DANS CE TRAVAIL



MdS 8844



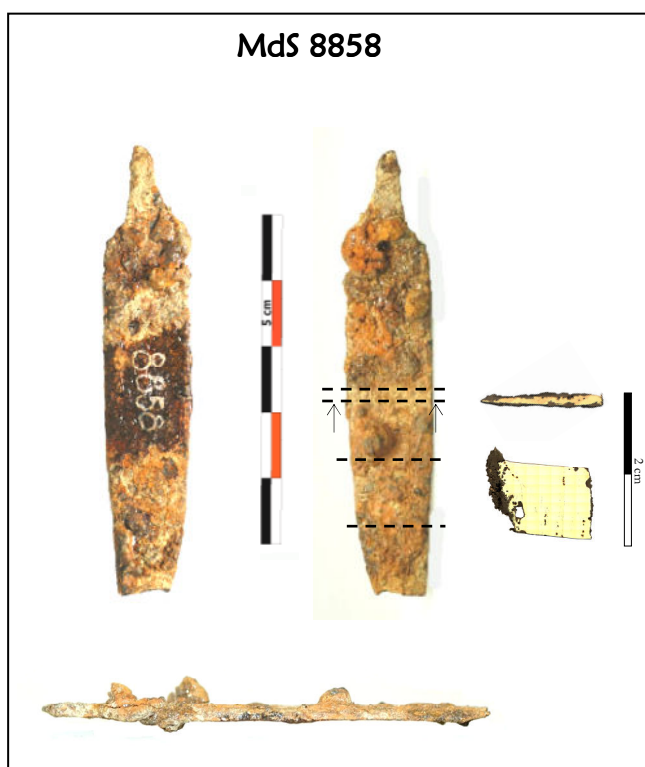
MdS 9297



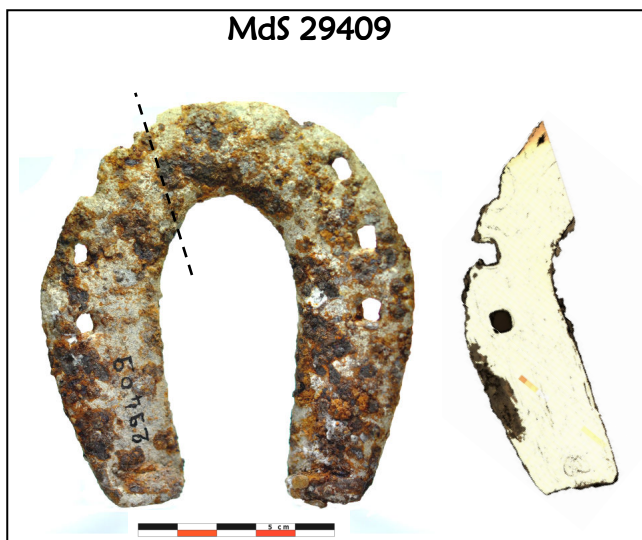
MdS 8889



MdS 8858



Mds 29409



Mds 29342



Mds 29421



Mds 29336





MdS 29431



MdS 29522



MdS 29566



MdS 29591





## **Annexe R**

LISTE DES ÉCHANTILLONS D'ORIGINE CONNUE  
COLLECTÉS ET ÉTUDIÉS DANS CE TRAVAIL  
(MINÉRAIS, SCORIES, OBJETS)





**LISTE DES ECHANTILLONS DE MINERAIS (ARCHEOLOGIQUES ET  
GEOLOGIQUES) ET DE SCORIES**

ARIEGE		
Nom échantillon	Origine/Localisation	Remarques
CM06-2002/M1	Site de Castel-Minier US2002	Minerai archéologique grillé
CM06-2002/M2	Site de Castel-Minier US2002	Minerai archéologique grillé
CM06-2018/M1	Site de Castel-Minier US2018	Minerai archéologique grillé
CM06-2018/M2	Site de Castel-Minier US2018	Minerai archéologique grillé
CM06-2033/M1	Site de Castel-Minier US2033	Minerai archéologique grillé
CM06-2033/M2	Site de Castel-Minier US2033	Minerai archéologique grillé
CM06-2008/M1	Site de Castel-Minier US2008	Minerai archéologique grillé
CM06-2007/M1	Site de Castel-Minier US2007	Minerai archéologique rouge
CM06-2004/M1	Site de Castel-Minier US2004	Minerai archéologique grillé
R6	Site de Castel-Minier	Minerai archéologique grillé. Ramassage de surface
2190 Rancié	Mont-Rancié	Minerai géologique
GPS 45a	Mont-Rancié	Minerai géologique
GPS 52	Mont-Rancié	Minerai géologique

GPS 46a	Mont-Rancié	Minerai géologique
GPS 51a	Mont-Rancié	Minerai géologique
GPS 51b	Mont-Rancié	Minerai géologique
GPS 53	Mont-Rancié	Minerai géologique
2189 Rancié	Mont-Rancié	Minerai géologique
R1	Mont-Rancié	Minerai géologique
R2	Mont-Rancié	Minerai géologique
R3	Mont-Rancié	Minerai géologique
R5	Mont-Rancié	Minerai géologique
R7	Mont-Rancié	Minerai géologique
R8	Mont-Rancié	Minerai géologique
R9	Mont-Rancié	Minerai géologique
R10	Mont-Rancié	Minerai géologique
R11	Mont-Rancié	Minerai géologique
R12	Mont-Rancié	Minerai géologique
XP07-min	Mont-Rancié	Minerai utilisé pour XP07 grillé
Lerc-min/1	Site de Lercoul	Minerai archéologique grillé
Lerc-min/2	Site de Lercoul	Minerai géologique
XP07-sco1	XP07	Scorie coulée expérimentale
XP07-sco2	XP07	Scorie coulée expérimentale
CM06-2002/1	Site de Castel-Minier	Scorie coulée
CM06-1004/1	Site de Castel	Scorie coulée
CM06-2008/1	Site de Castel	Scorie coulée
CM06-1004/2	Site de Castel	Scorie coulée
CM06-2020/1	Site de Castel	Scorie coulée
SCCM1	Site de Castel	Fond de four
SCCM2	Site de Castel	Fond de four
CM06-2014/1	Site de Castel	Scorie dense coulée
CM06-2002/2	Site de Castel	Scorie coulée
CM06-2018/2	Site de Castel	Scorie coulée
CM06-2020/2	Site de Castel	Scorie coulée
CM06-1004/3	Site de Castel	Scorie coulée

CM06-2018/1	Site de Castel	Très fragmentée, peu dense, beaucoup de charbon
CM07-2099/1	Site de Castel	Scorie coulée
CM07-2088/1	Site de Castel	Pièce très cassée
CM07-2026/1	Site de Castel	Scorie plano convexe entière
CM06-2004/1	Site de Castel	Scorie coulée
SAV1	Site de Savignac	Scorie coulée
SAV2	Site de Savignac	Scorie coulée
SAV3	Site de Savignac	Scorie coulée
LERC1	Site de Lercoul	Scorie coulée
Lerc/1 (Lerc-sco 2072*)	Site de Lercoul	Scorie dense écoulée
Lerc/2 (Lerc-sco 2073*)	Site de Lercoul	Scorie dense
Lerc/3 (Lerc-sco 2074*)	Site de Lercoul	Scorie dense
Lerc/4 (Lerc-sco 2075*)	Site de Lercoul	Scorie dense
Lerc/5 (Lerc-sco 2076*)	Site de Lercoul	Scorie dense
Lerc/6 (Lerc-sco 2077*)	Site de Lercoul	Scorie dense
Lerc/7 (Lerc-sco 2078*)	Site de Lercoul	Scorie dense
Lerc/8 (Lerc-sco 2079*)	Site de Lercoul	Scorie de fond de four bulleuse
Lerc/9 (Lerc-sco 2080*)	Site de Lercoul	Scorie dense (quelques graviers)
Lerc/10 (Lerc-sco 2081*)	Site de Lercoul	Scorie dense (quelques graviers)
Lerc/11 (Lerc-sco 2082*)	Site de Lercoul	Scorie dense
Lerc/12 (Lerc-sco 2083*)	Site de Lercoul	Scorie dense
Lerc/15	Site de Lercoul	Scorie coulée
RIV 01	Riverenert	Scorie dense
RIV 02	Riverenert	Scorie dense
RIV 03	Riverenert	Scorie dense
RIV 04	Riverenert	Scorie dense
RIV 06	Riverenert	Scorie coulée
RIV 07	Riverenert	Scorie coulée

LOMBARDIE		
Nom échantillon	Origine/Localisation	Remarques
GAF1/M1	Mine de Gaffione	Minerai géologique
GAF1/M2	Mine de Gaffione	Minerai géologique
GAF1/M3	Mine de Gaffione	Minerai géologique
GAF2/M1	Mine de Gaffione	Minerai géologique
GAF/2	Mine de Gaffione	Minerai géologique
GAF/2bis	Mine de Gaffione	Minerai géologique
ST(M)/M1	Mine de Stendata	Minerai géologique
ST1/M1	Mine de Stendata	Minerai géologique
ST1/M2	Mine de Stendata	Minerai géologique
ST4/M1	Mine de Stendata	Minerai géologique
ST4/M2	Mine de Stendata	Minerai géologique
ST3/M1	Mine de Stendata	Minerai géologique
ST3/M2	Mine de Stendata	Minerai géologique
San.M/M1	Mine de San Marco	Minerai géologique
San M/M2	Mine de San Marco	Minerai géologique
San M/M3	Mine de San Marco	Minerai géologique
San M/M4	Mine de San Marco	Minerai géologique
San M/M5	Mine de San Marco	Minerai géologique
TRIO1/M1	Mine de Triomen	Minerai géologique
TRIO3/M1	Mine de Triomen	Minerai géologique
T1Z 021**	Ponte Val Gabbia	Minerai grillé
T1Z 031**	Piazza lunga	Hématite
T1Z 033**	Piazza lunga	Limonite
Lago D'inferno	Lago d'Inferno	Minerai géologique
CARISOLE	Mine de Carisole	Minerai géologique
VAL.BONDIONE	Mine de ValBondione	Minerai géologique
SCHz2s1/M1	Site de Schilpario	Minerai archéologique grillé
SCHI z1 S1/M1	Site de Schilpario	Minerai archéologique grillé
SCH min Hab/M1	Mines à proximité de Schilpario	Minerai géologique
SCH MINES /M2	Mines à proximité de Schilpario	Minerai géologique

SCH08/1	Site de Schilpario	Scorie coulée
SCH08/2	Site de Schilpario	Scorie coulée
SCH04/1	Site de Schilpario	Scorie coulée
SCH01/1	Site de Schilpario	Scorie de réduction très dense, peu poreuse
SCH06/1	Site de Schilpario	Scorie coulée
SCH06/2	Site de Schilpario	Scorie coulée
SCH07/1	Site de Schilpario	Scorie coulée
SCH03/1	Site de Schilpario	Scorie coulée
SCH02/1	Site de Schilpario	Scorie coulée
SCH02/2	Site de Schilpario	Scorie coulée
SCH03/2	Site de Schilpario	Scorie coulée
SCH05/1	Site de Schilpario	Scorie coulée
T1Z 002**	Ponte Val Gabbia	Scorie type p
T1Z 003**	Ponte Val Gabbia	Scorie type l
T1Z 004**	Ponte Val Gabbia	Scorie type k
T1Z 005**	Ponte Val Gabbia	Laitier l1
T1Z 006**	Ponte Val Gabbia	Scorie type h
T1Z 007**	Ponte Val Gabbia	Laitier b1

## ANDORRE

Nom échantillon	Origine/Localisation	Remarques
FR641/1	Forge Rossell couche de scories concassées	Scorie coulée très poreuse
FR641/2	Forge Rossell couche de scories concassées	Scorie coulée très poreuse
FR803/1	Forge Rossell	Fragment de scorie coulée dense
FA ss CTX	Forge Areny sol de la forge	Fragment informe de la sole du bas foyer
FA02UE9217/1	Forge Areny	Scorie coulée
FA2002UE9217/2	Forge Areny	Scorie coulée
FA9275/1	Forge Areny	Fragment de scorie denses scorie de la calotte du bas foyer ?

FA9275/2	Forge Areny	Fragment de scorie denses scorie de la calotte du bas foyer ?
FA9245/1	Forge Areny secteur de la soucherie du marteau	Fragment de scorie coulée concassée
FA9101/1	Forge Areny	Scorie coulée
FRUE600/1	Forge Rossell	Fragment de culot de foyer de réduction
FRUE645/1	Forge Rossell	Fragment de scorie dense, bulleuse, légèrement magnétique
FR1010/M1	Forge Rossell four de grillage	Fragment de minerai grillé
FR1010/M2	Forge Rossell four de grillage	Fragment de minerai grillé
FR1010/M3	Forge Rossell four de grillage	Fragment de minerai grillé
FA9245/M1	Forge Areny	Fragment de minerai grillé

## DAUPHINE

Nom échantillon	Origine/Localisation	Remarques
PEL 87 006*	Site de La Pelouse (Allevard)	Scorie dense
PEL 87 007*	Site de La Pelouse (Allevard)	Scorie dense
PEL 87 008*	Site de La Pelouse (Allevard)	Scorie dense
PEL 87 001*	Site de La Pelouse (Allevard)	Scorie coulée dense
PEL 87 002*	Site de La Pelouse (Allevard)	Scorie coulée dense
PEL 87 003*	Site de La Pelouse (Allevard)	Scorie coulée dense
PEL 87 005*	Site de La Pelouse (Allevard)	Scorie coulée dense
PEL 8810*	Site de La Pelouse (Allevard)	Minerai
PEL 8811*	Site de La Pelouse (Allevard)	Minerai

\* Notation de l'échantillon dans la base PalSid

\*\* Echantillons confiés pour analyses par V.Serneels

**LISTE DES OBJETS D'ORIGINE CONNUE, MIS AU JOUR**  
**SUR LES SITES ARCHEOLOGIQUES DE PRODUCTION**

ARIEGE		
Nom échantillon	Origine/Localisation	Remarques
CM06-2002-3	Site de Castel-Minier US2002 Niveau de scorie supérieur du ferrier 1	2 fragments de loupe reliés par de la scorie (masse : 368g)
CM06-F3	Site de Castel-Minier ferrier 3	Fragment de loupe (masse : 201g)
CM06-2003-2	Site de Castel-Minier US2003	Fragment de loupe (masse : 50g)
CM06-2008-1	Site de Castel-Minier US2008 niveau de scorie et de charbon du ferrier 1	Lingot -dimensions : 110x70x22 -masse : 595g
CM06-2002-2	Site de Castel-Minier US2002 Niveau de scorie supérieur du ferrier 1	Plaque élaborée -dimensions : 120x20x17 (1) 120x45x13 (2) -masse : 273g
CM06-2002-1	Site de Castel-Minier US2002 Niveau de scorie supérieur du ferrier 1	Tige -dimensions : 87x10x11 -masse : 49g
CM06-2003-1	Site de Castel-Minier US2001	Tige -dimensions : 100x17x17 -masse : 130g
CM06-2001-1	Site de Castel-Minier US2001 Niveau de terre végétale	Tige avec angle -dimensions : 2 sections 88x12x10 et 73x10x10 -masse : 69g



CM06-2004-1	Site de Castel-Minier US2004 amas de scories denses de la tranchée nord	Tôle courbée -dimensions : 112x50x(3-10) -masse : 179g
CM06-2004-2	Site de Castel-Minier US2004	-dimensions : 12x7x4,5 -masse : 982g
CM06-2004-3	Site de Castel-Minier US2004	Gromps -masse : 136g
CM07-2010-1	Site de Castel-Minier US2010	Gromps -masse : 539g
CM05-01-2--4	Site de Castel-Minier sondage 2004-2005	Gromps
CM05-01-2--17	Site de Castel-Minier sondage 2004-2005	Gromps
CM05-01-2--27	Site de Castel-Minier sondage 2004-2005	Tige

## LOMBARDIE

Nom échantillon	Origine/Localisation	Remarques
SCH-met1	Site de Schilpario (Surface)	Ebauche d'outil ? (masse : 97g)

## ANDORRE

Nom échantillon	Origine/Localisation	Remarques
FA-91/42	Forge Areny sol de travail du martinet	Déchet de forgeage
FA02-9142	Forge Areny sol de travail du martinet	Fragment de plaque
FR98-UE722	Forge Rossell couche du canal d'évacuation de la forge	Fragment de métal – échantillon de fer en cours de réduction
FR-UE629	Forge Rossell sol de la forge	Coin du bas-foyer qui servait à supporter le nez de la tuyère

FR 99	Forge Rossell martinet	Fragment de fer ayant la forme d'une tirette
FR98-UE600	Forge Rossell forn	Chute de plaque – fer commun
AUTRES ORIGINES		
Nom échantillon	Origine/Localisation	Remarques
MIMET	Site de Mimet (Bouches-du-Rhône)	Masse brute de réduction fournie pour l'analyse des éléments traces par M.Berranger (inclusions riches en manganèse)
LoupeLorraine	Loupe expérimentale	Produite à partir de la minette lorraine (minerai riche en phosphore) par P.Merluzzo. Analyses effectuées par A.Disser



## **Annexe S**

ARTICLE :  
PROTOCOLE DE MINÉRALISATION PAR  
ATTAQUE ACIDE  $\text{NH}_4\text{F}$  POUR LES ANALYSES ICP-MS

(Talanta (77) 445-450, 2008)



## Relevance of $\text{NH}_4\text{F}$ in acid digestion before ICPMS analysis

Clarisse Mariet<sup>\*</sup>, Oulfa Belhadj, Stéphanie Leroy, Francine Carrot, Nicole Métrich  
*Laboratoire Pierre Süe CEA – CNRS / UMR 9956 Centre de Saclay, Bât. 637 91191 Gif  
sur Yvette Cedex France*

*\* Corresponding author. Tel.: +33 1 69 08 49 60; fax: +33 1 69 08 69 23. E-mail address:  
clarisse.mariet@cea.fr*

**Keywords:** ICP-MS; trace elements; wet acid digestion; sample preparation

### ABSTRACT

In order to implement a simpler, less expensive and more safe sample dissolution procedure, we have substituted the  $\text{HF} - \text{HClO}_4$  mixture by  $\text{NH}_4\text{F}$ . By testing three certified reference materials, lichen 336, basalt BE-N, soil 7, it was found that the three-reagents digestion without  $\text{HF}$  and  $\text{HClO}_4$  ( $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{F}$  was used) was very effective for the pretreatment of ICP-MS measurement. The comparison was based on the measurement results and their uncertainties. All are reference material for amount contents of different trace elements. The accuracy and precision of the developed method were tested by replicate analyses of reference samples of established element contents. The accuracy of the data as well as detection limits (LOD's) vary among elements but are usually very good (accuracy better than 8%, LOD's usually below 1  $\mu\text{g/g}$  in solids). ICP-MS capabilities enable us to determine routinely 13 and 16 minor and trace elements in basalt and soil.

### ARTICLE

Atomic spectrometry is useful for analysis of solid samples of environmental and geological interest. To overcome the heterogeneous nature of the specimens, most of these samples are investigated for bulk analysis by atomic absorption spectrometry (AAS), inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES), or inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) is the method with the highest potential with respect to its detection limits, sensitivity, precision and multi elemental determinations and speed.

Solution nebulisation is commonly used for the sample introduction system of these methods. Although improvements have been made in the existing solid sampling techniques (laser ablation, electrothermal vaporizer), the liquid introduction remains most widespread. Solid sample introduction offers some main advantages over liquid sample [1]. Sample preparation time and handling are reduced, thus diminishing the likelihood of cross-contamination from other samples or reagents. Because no solvent is present, molecular ion spectral interferences derived from solution are absent. However the lack of primary standards limits the quantitative viability of solid sample analysis [2, 3].

Finding the correct procedure for the complete dissolution of the samples by chemical digestion is the most critical aspect of ICP-MS analysis. The common dissolution techniques are the acid decomposition in open vessel, the microwave digestion and the alkali fusion. Alkali fusion requires a high flux to sample ratio (4:1) necessary to completely decompose the sample. This entails a strong matrix effect and the introduction of a great amount of polluting elements also leading to a possible contamination of the torch and other parts of the analytical apparatus (e.g. boron rich flux) [4-6]. By a consequence the solution must be strongly diluted ( $f_d$ , dilution factor,  $f_d = 5000$ ) dramatically lowering the detection limits. Moreover Si-rich samples generally result in solutions enriched in total dissolved solids (TDS) which can cause analytical drift by reducing the diameter of the cone orifice [5]. Furthermore high Si content may involve important isobaric interferences which prevent the determination of such element as  $^{45}\text{Sc}$  (interference:  $^{17}\text{OH}+^{28}\text{Si}$ ). Except alkaline fusion, multi elements analyses of geological samples, as basalts, are mainly carried out following acid digestion [7-11] and less with microwave digestion [12, 13]. The microwave digestion with open or closed oven frequently leaves undissolved residues [5, 14-16], making necessary the addition of flux, thus causing similar inconvenience of the alkali fusion. On the other hand, protocols requiring evaporations related to the change of medium are time consuming with even with microwave digestion.

Open vessel acid decomposition was chosen because it warrants low detection limits and the complete sample digestion while keeping a low pollution and limited matrix effect. It has the disadvantage of being the most time consuming and requiring a great quantity of acid [14]. A possible limitation of this procedure is represented by the incomplete sample decomposition due to the presence of refractory accessory minerals. A combination of  $\text{HNO}_3$  and  $\text{HF}$  is conventionally employed in the acid digestion of silicate matrix. However some recent studies have reported that good recoveries of many elements can be achieved without  $\text{HF}$  addition [6, 15, 17-19]. This information is essential because it has been recommended that the use of  $\text{HF}$ , very corrosive and toxic, should be avoided for safety reasons. Par consequent, new approaches to improve the digestion samples in elemental analysis are needed.

Our work aims at providing a simpler, less expensive and more safe dissolution procedure for lichen, soil and basalt leading to accurate ICP-MS determination of a few transition elements: Cr, Co, Ni, Zn, Pb, rare earth elements (La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Yb) and other trace elements like Sc, As, Rb, Sr, Mo, Ba, Cs, Hf, Ta, Th, U more seldom determined in such matrix. It is why we decided to remove the reagents more penalizing ( $\text{HClO}_4$  and  $\text{HF}$ ) and to replace them by  $\text{NH}_4\text{F}$ . This last reagent has the same aptitudes that  $\text{HF}$  from the point of view of acid digestion without the disadvantages related to safety. To the knowledge of the authors, this is the first time  $\text{NH}_4\text{F}$  is used in a digestion procedure. Only tertiary ammonium or tetramethylammonium hydroxide (TMAH) are used in for biological samples [20, 21].  $\text{NH}_4\text{OH}$  appears in soils analysis in extraction procedures before ICP-MS but not in acid digestion [20].

## EXPERIMENTAL SECTION

**Materials and Equipment.** The quality control of the analytical technique was ascertained by applying digestion and analytical procedures for ICPMS to the following reference materials: the basalt geostandard BE-N from the SARM (Service of the Rocks and Minerals Analyses), the lichen 336 and soil 7 both provided by IAEA (International Atomic Energy Agency). We chose these samples because they illustrate most of the environmental and geological samples.

Trace analysis in solid materials with amount in the lower microgram per gram level requires clean working conditions and specialized sample handling equipment in order to keep the blank contribution and contamination risks small. Teflon flasks were rinsed with ultrapure water and then heated for at least 2 hours with  $\text{HNO}_3$  (2%) followed by another rinsing and a drying step.

**Chemicals and Spike Materials.** For all dilutions and sample treatments, High purity de-ionized water (resistivity 18.2 M $\Omega$ .cm) obtained using a Milli-Q water purification system (Millipore, Bedford, MA, USA) was used throughout. All reagents used for digestion procedures are  $\text{VWR}$  Normatom purity grade. For the ICP-MS method, calibration solutions were prepared from certified stock multielemental 1000 mg.  $\text{g}^{-1}$  solutions SPEX, Jobin Yvon. Analytical calibration standards were prepared daily over the range of 0–20 ng. $\text{g}^{-1}$  for all elements by suitable serial dilutions of multielement stock solution in 2 % (v/v)  $\text{HNO}_3$ . Rhodium and Rhenium were used as internal standards at the concentration of 2 ng. $\text{g}^{-1}$ . The internal standards were diluted from 1000 mg.  $\text{g}^{-1}$  stock standard.

All solutions were stored in high-density polyethylene bottles. Plastic bottles and glassware materials were cleaned by soaking in 10% (v/v)  $\text{HNO}_3$  for 24 h, rinsing five times with Milli-Q water and dried in a class 100 laminar flow hood before use. All operations were performed in a clean bench.

**Digestion procedures.** The general conditions of the two digestion procedures are summarised in Table 1. About 50 mg (100 mg for lichen 336) of the sample were weighed into Teflon flasks.

In the case of A procedure, an  $\text{HF-HNO}_3\text{-HClO}_4$  mixture composed of 2 ml of  $\text{HNO}_3$  (65 %), 1 ml  $\text{HClO}_4$  (68 %) and 1 ml HF (47 %) was added to the sample. The flasks were closed and put on a sand bath at 240 °C during 10 hours. The Teflon flasks were cool down during ½ hours, then 1 ml of  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30 %) was added. After 1/2 hours, the flasks were closed again and put on the sand bath at 190 °C overnight. The flasks were cool down. Then, after adding 1 ml  $\text{HNO}_3$ , the flasks were opened and left on the sand bath at 240 °C for evaporation up to dryness. The operation has been repeated three times. 1 ml  $\text{H}_2\text{O}$  purified with a Milli-Q system was added, the flasks were closed and put on a sand bath at 240 °C during 15 minutes. The resulting solution was transferred to a 50 ml flask and brought to volume with purified water.



As concerned B procedure, it is the same thing with a  $\text{HNO}_3\text{-NH}_4\text{F}$  mixture using 1 ml  $\text{NH}_4\text{F}$  (47 %) in the first step, then 1.5 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the second and 5 ml  $\text{H}_2\text{O}$  were added in the last. This is an attractive procedure because it doesn't require the more expensive acid  $\text{HClO}_4$  or the more hazardous acid  $\text{HF}$ .

A dilution factor  $f_d$  was applied to transform the concentration in solution ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ ) into the concentration in solid ( $\mu\text{g.g}^{-1}$ ).  $f_d$  was calculated using the equation

$$f_d = \frac{\text{final solution volume (mL)}}{\text{sample weight (mg)}}$$

The resulting dilution factor is 1000; the reagent blank was prepared in the same manner.

**Instrumentation.** ICPMS measurements have been performed using a quadrupole ICP-MS spectrometer X7 series ICP-MS (*Thermo Fisher Corporation*) equipped with a concentric nebulizer. Instrumental parameters were fixed as indicated table 2. Although this instrument can be used in the CCT (collision cell technology) mode to remove polyatomic interferences, we operated it solely in standard mode, i.e., with the CCT valve vented, for the determination of metals.

table 2 : instrumental parameters

ICP Parameters	
plasma gas	argon
rf power	1350 W
nebulizer gas flow	0.74 L.min <sup>-1</sup>
Auxiliary gas flow	0.90 L.min <sup>-1</sup>
Coolant gas flow	13.8 L.min <sup>-1</sup>
Spray chamber water-cooled at 3°C	
Mass spectrometer	
Interface vacuum	1.9 x 10 hPa
Analyser vacuum	3.6 x 10 <sup>-7</sup> hPa
Ni made Xi sampler (1mm $\phi$ ) and skimmer (0.7mm $\phi$ )	
Acquisition parameters	
Full quantitative scan mode	
Dwell time	10 ms/element
Replicates	4
Ion collection mode	Pulse counting
Measuring time	90s

Signal optimization is obtained by using a 10 ng.g<sup>-1</sup> solution of Be, Mg, Co, Ni, In, Ce, Ba, Pb, Bi and U. The spectrometer is optimised to provide minimal values of the ratios CeO<sup>+</sup>/Ce<sup>+</sup> and Ba<sup>2+</sup>/Ba<sup>+</sup> and optimum intensity of the analytes. The optimum measurement conditions are summarised in Table 2 ; the isotopes used for analysis are listed in Table 3. Standards calibrations curves are built by measuring successively a mixed at different concentration levels 0, 0.1, 0.5, 2, 5, 10, 20 and 100 ng.g<sup>-1</sup> (calibration solutions were prepared from certified stock multielemental solutions). This method requires the use of internal standards to check for instrumental gain and to monitor short term analytical drifting. That is suitable by a 2 ng.g<sup>-1</sup> standard solution of Rh and Re added simultaneously to all samples just before the nebulise admission.

table 3 : Limits of detection

Element	Analytical mass	Solution (ng.g <sup>-1</sup> ) with 2% HNO <sub>3</sub>	Sample blank (µg g <sup>-1</sup> )
Sc	45	<0.01	0.52
Cr	52	<0.01	0.35
Co	59	0.10	0.20
Ni	60	0.19	0.52
Zn	66	0.69	3.6
As	75	0.73	0.70
Rb	85	0.16	0.20
Sr	88	0.18	0.43
Mo	95	0.78	0.89
Sb	121	0.38	0.50
Cs	133	0.05	0.10
Ba	137	0.06	0.09
La	139	0.10	0.39
Ce	140	0.11	0.35
Nd	146	0.88	0.90
Sm	147	0.89	0.89
Eu	153	0.43	0.43
Gd	157	1.04	1.05
Tb	159	0.20	0.20

<b>Yb</b>	<b>172</b>	<b>1.01</b>	<b>1.01</b>
<b>Hf</b>	<b>178</b>	<b>0.61</b>	<b>0.67</b>
<b>Ta</b>	<b>181</b>	<b>2.21</b>	<b>2.26</b>
<b>Pb</b>	<b>208</b>	<b>0.4</b>	<b>1.75</b>
<b>Th</b>	<b>232</b>	<b>0.19</b>	<b>0.23</b>
<b>U</b>	<b>238</b>	<b>0.29</b>	<b>0.29</b>

## RESULTS AND DISCUSSION

In order to avoid ICP-MS pollution,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  is not used to eliminate fluorides. Moreover it has a negative matrix effect [22]. This is why, although it is longer, we chose evaporation to remove fluorides from geological and plant samples as volatile  $\text{SiF}_4$  [18, 23].

After the digestion, all samples formed yellowish solutions in the two procedures with no apparently visible residue.

**Detection limits.** The ICP-MS lower limits of detection (LOD's) were determined for each element (Table 3), with each procedure, in the following way: 15 individual chemical blanks prepared along with the other samples were measured as an unknown in 3 replicates. The detection limit in the solid sample was then assumed to three times the standard deviation of the blank solution counts, taking into account the dilution factor (1 mg of sample in 1 mL of solution). No difference was observed between the two procedures. Detection limits of ICP-MS mainly depend upon the cleanliness of digestion vessels, the purity of reagents adding during the mineralisation and on ICP-MS working conditions. In order to discriminate these different factors, about twenty solutions:  $\text{H}_2\text{O}$  with 2%  $\text{HNO}_3$  were analysed in the same manner than the samples blanks. We remark that there is a slight pollution for Zn, Mo and Pb most likely due to the cleanliness of digestion vessels or to the purity of reagents adding during the mineralisation. The interferences  $^{57}\text{Fe}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$  plus  $^{58}\text{Ni}^{16}\text{O}^1\text{H}^+$  on  $^{75}\text{As}^+$  severely damage the detection limit. Meanwhile the LOD was generally below the lowest concentration observed in the samples.

**Reproducibility and accuracy.** As a test of procedure reproducibility, different aliquots (four aliquots for A procedure and the remainder for B one) of the same sample were dissolved and analysed. The average value  $X_i$  and the relative standard deviation (% RSD) were calculated (Tables 4, 5, 6). For the three references, the precision of analytical results characterized by the relative standard deviation was generally better than 8 %.

In the lichen 336 sample, the low reproducibility for Co (% RSD =12 %) and Tb (% RSD =9.1 %) is dependant on the low analyte concentration and sensibility in the sample. In the basalt BEN sample, the worse elements are Co (% RSD =24.7%), Sb (% RSD =15.9 %), Cs (% RSD =13.2%) and Sm (% RSD =20.6%) with A procedure.

As concerned soil 7, the elements for which the reproducibility is worse are Ni (% RSD =16.6%), Mo (% RSD =16.1%), Gd (% RSD =11.8%) and Tb (% RSD =10.1%) and with B procedure this time.

In order to compare the accuracy of the two procedures A and B, the measured concentrations were averaged and normalized against the certified values. There is a good agreement between the results and the reference values within 10% relative error, as illustrated in Figures 1, 2 and 3, respectively, for lichen 336, basalt BEN and soil 7.

First, one notes the procedure B is as good as procedure A for the majority of the elements.

The values obtained for Sb, Cs, Ba, Ta, Pb quite match the theoretical values by using A procedure. Whereas we thought the use of  $\text{NH}_4\text{F}$  brings to the digestion solution a new possible complexant because  $\text{NH}_3$  forms stable complexes with 3d elements [24], for others elements there is not only complexes but also precipitates. As an illustration, Ta, As, Sb easily form colloidal hydroxides in partially ammoniacal solution [25]. Besides, we can observe that these three elements are over-estimated in basalt BEN.

The measurement of  $^{121}\text{Sb}$  and  $^{137}\text{Ba}$  is always worst after the B procedure, most likely because of isobaric interferences respectively with the adducts  $^{103}\text{Rh}(^{15}\text{NH}_3)^+$  and  $^{103}\text{Rh}(^{14}\text{NH}_3)_2^+$  dependent on the addition of the internal standard. In the basalt BEN, the concentration of Sb is only of 0.26 ppm. Consequently, the contribution of the interference is all the more important as the concentration in the sample is weak. Selected interfering polyatomic ions can then be eliminated through ion molecule reaction cell with a small amount of gas [26]. A way of reducing these interferences consists in performing CCT mode with a mix collision gas  $\text{O}_2$  8% in He, oxygen being used to oxidize  $\text{NH}_3$  [2].

In contrast, the B procedure strongly improves the results for Gd even if its measured concentration remains over-estimated. One can imagine that the formation of  $^{140}\text{Ce}^{16}\text{OH}^+$  is put at a disadvantage.

In lichen 336, 6 traces elements ( $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ) were founded in good agreement with the certified or recommended values, with RSD (%) near to 10 % or lower (table 4, figure 1). Since the concentrations of the other were lower than LOD's, no data were given for them.  $^{59}\text{Co}$  is slightly over-estimated in Lichen 336, but it should be noted that the required content is close to the LOD.

In basalt BEN (table 5), 13 elements ( $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{95}\text{Mo}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{159}\text{Tb}$ ,  $^{178}\text{Hf}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ) are accurately analyzed and their normalized concentrations lie between 1.1 and 1.15 for 5 others ( $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{146}\text{Nd}$ ,  $^{157}\text{Gd}$ ,  $^{172}\text{Yb}$ ). Nd is over-estimated in basalt BEN. This overestimation is possibly caused by the isobaric interference  $^{130}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ , when Ba is highly concentrated in the sample (as As it is the case of basalt BEN). This statement is

confirmed by the good agreement between the Nd measured concentrations and the certified value in the Ba poor, Soil 7 reference, whatever the procedure used.

In the case of Soil 7 (Table 6, Figure 3), the normalized values fall within the interval  $1 \pm 0.1$ , for 16 elements ( $^{45}\text{Sc}$ ,  $^{52}\text{Cr}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{85}\text{Rb}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ ,  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{139}\text{La}$ ,  $^{140}\text{Ce}$ ,  $^{147}\text{Sm}$ ,  $^{153}\text{Eu}$ ,  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{238}\text{U}$ ) with RSD (%) lower than 8 %

As previously demonstrated (Xu et al. [6]), the optimization of the digestion conditions without HF nor  $\text{HClO}_4$  led to the increase in the contribution of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . This observation appears logical since the role of hydrogen peroxide is to increase the oxidizing capacity of the acids [27]. Thus, a part of the oxidizing effect of  $\text{HClO}_4$  is replaced by that of  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

table 4 : Analytical results obtained by HF -  $\text{HClO}_4$  and  $\text{NH}_4\text{F}$  for lichen 336 (ppm)

Element	$X_A$ HF - $\text{HClO}_4$ (4)	RSD (%)	$X_B$ $\text{NH}_4\text{F}$ (10)	RSD (%)	Certified values	Standard deviation
$^{45}\text{Sc}$	<LD		<LD		0.17	0.01
$^{52}\text{Cr}$	<LD		1.07	14.6	1.06	0.085
$^{59}\text{Co}$	0.31	12.5	0.27	7.1	0.29	0.025
$^{60}\text{Ni}^*$	<LD		<LD			
$^{66}\text{Zn}$	32.8	3.1	29.7	3.4	30.4	1.7
$^{75}\text{As}$	<LD		0.62	8.5	0.63	0.04
$^{85}\text{Rb}$	1.8	3.1	1.9	7.1	1.76	0.11
$^{88}\text{Sr}$	9.1	2.5	10.0	6.9	9.3	0.55
$^{95}\text{Mo}^*$	<LD		<LD		0.15	
$^{121}\text{Sb}$	<LD		<LD		0.073	0.005
$^{133}\text{Cs}$	<LD		0.110	5.8	0.11	0.0065
$^{137}\text{Ba}$	6.8	2	6.38	3.2	6.4	0.55
$^{139}\text{La}$	0.64	7.9	0.61	10.2	0.66	0.05
$^{140}\text{Ce}$	1.3	6	1.24	7.0	1.28	0.085
$^{146}\text{Nd}$	<LD		0.63	8.2	0.6	0.09
$^{147}\text{Sm}$	<LD		0.11	8.6	0.106	0.007
$^{153}\text{Eu}$	<LD		<LD		0.023	0.002

<sup>157</sup> Gd*	<LD		<LD		0.5	
<sup>159</sup> Tb	0.017	39.1	0.017	17.3	0.014	0.001
<sup>172</sup> Yb	<LD		<LD		0.037	0.006
<sup>178</sup> Hf*	<LD		<LD		0.06	
<sup>181</sup> Ta*	<LD		<LD		0.01	
<sup>208</sup> Pb	4.4	4.6	4.8	8.9	4.9	0.3
<sup>232</sup> Th	<LD		0.12	13.0	0.14	0.01
<sup>238</sup> U *	<LD		0.05	11.6	0.037	

\* Recommended values ; (n) number of independent determinations (% RSD=100  $\sigma$ /m)

table 5 : Results obtained by HF - HClO<sub>4</sub> and NH<sub>4</sub>F for Basalt BEN (ppm)

Element	X <sub>A</sub> HF - HClO <sub>4</sub> (4)	RSD (%)	X <sub>B</sub> NH <sub>4</sub> F (7)	RSD (%)	Certified values	Standard deviation
<sup>45</sup> Sc	22	0.7	21	4.2	22	4.08
<sup>52</sup> Cr	378.	1.8	378	6.7	360	48.84
<sup>59</sup> Co	60.	24.7	63	1.0	60	7.78
<sup>60</sup> Ni*	279	1.4	274	1.6	267	26.48
<sup>66</sup> Zn	201	1.8	159	6.7	120	49.67
<sup>75</sup> As	1.5	2.1	2.2	6.7	1.8	0.56
<sup>85</sup> Rb	52	4.6	46	6.9	47	8.79
<sup>88</sup> Sr	1494	7.3	1318	7.1	1370	100
<sup>95</sup> Mo*	3.0	0.2	2.8	6.0	2.8	-
<sup>121</sup> Sb	0.3< LD	15.9	0.5	2.4	0.26	0.08
<sup>133</sup> Cs	0.8	13.2	1.0	3.6	0.8	0.33
<sup>137</sup> Ba	1058	3.2	1181	1.3	1025	125
<sup>139</sup> La	86	4.0	90	6.2	82	3
<sup>140</sup> Ce	160	3.7	168	2.6	152	24.08
<sup>146</sup> Nd	72	3.5	75	5.3	67	2.6
<sup>147</sup> Sm	13	20.6	13.	4.7	12.2	0.6

<sup>153</sup> Eu	4.0	4.8	3.13	3.9	3.6	0.52
<sup>157</sup> Gd*	12.3	2.0	10.9	1.4	9.7	1.4
<sup>159</sup> Tb	1.3	8.6	1.4	3.1	1.3	0.28
<sup>172</sup> Yb	2.0	8.0	2.0	3.4	1.8	0.68
<sup>178</sup> Hf*	5.8	8.2	5.2	2.7	5.6	0.37
<sup>181</sup> Ta*	6.1	5.1	6.8	4.8	5.7	0.88
<sup>208</sup> Pb	3.8	2.6	3.5	5.8	4	5.38
<sup>232</sup> Th	10.0	1.7	10.0	7.1	10.4	2.01
<sup>238</sup> U *	2.6	2.1	2.8	5.9	2.4	0.49

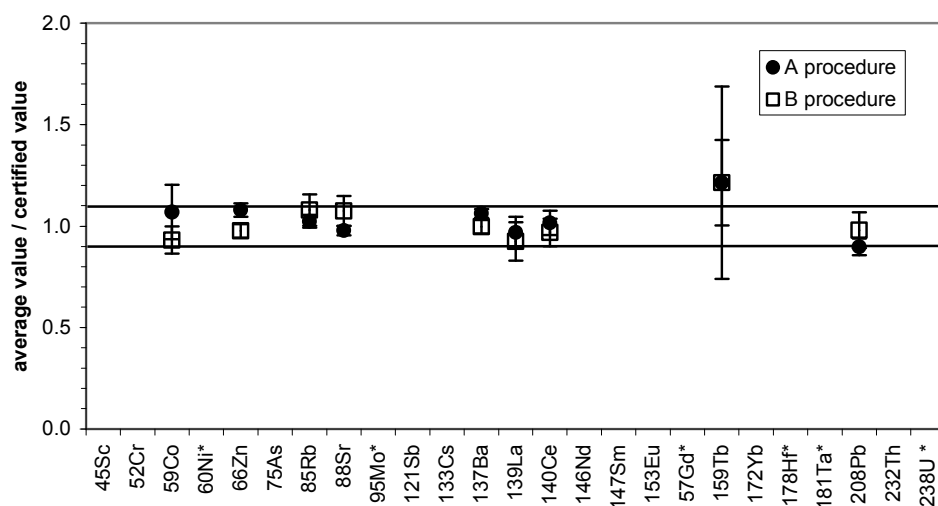
\* Recommended values ; (n) number of independent determinations

table 6: Analytical results obtained by HF - HClO<sub>4</sub> and NH<sub>4</sub>F for soil 7 (ppm)

Element	X <sub>A</sub> HF - HClO <sub>4</sub> (4)	RSD (%)	X <sub>B</sub> NH <sub>4</sub> F (6)	RSD (%)	Certified values	Standard deviation
<sup>45</sup> Sc	8.1	0.8	8.3	13.1	8.3	5.5
<sup>52</sup> Cr	60	1.2	63	3.1	60	4.5
<sup>59</sup> Co	9.0	0.7	8.2	6.7	8.9	0.4
<sup>60</sup> Ni*	28	1.0	24	16.6	26	2.5
<sup>66</sup> Zn	107	2.8	106	1.8	104	3
<sup>75</sup> As	14	18.7	14	9.2	13.4	1.3
<sup>85</sup> Rb	49	4.1	49	0.8	51	0.05
<sup>88</sup> Sr	113	3.1	109	0.5	108	0.5
<sup>95</sup> Mo*	1.4	0.5	2.8	16.1	2.5	18.5
<sup>121</sup> Sb	1.8	0.3	2	9.3	1.7	0.5
<sup>133</sup> Cs	5.3	0.2	5.8	8.4	5.4	1
<sup>137</sup> Ba	152	1.0	165	1.2	159	2
<sup>139</sup> La	27	0.4	30	0.8	28	0.2
<sup>140</sup> Ce	63	5.5	61	0.5	61	0.15
<sup>146</sup> Nd	28	2.5	33	8	30	

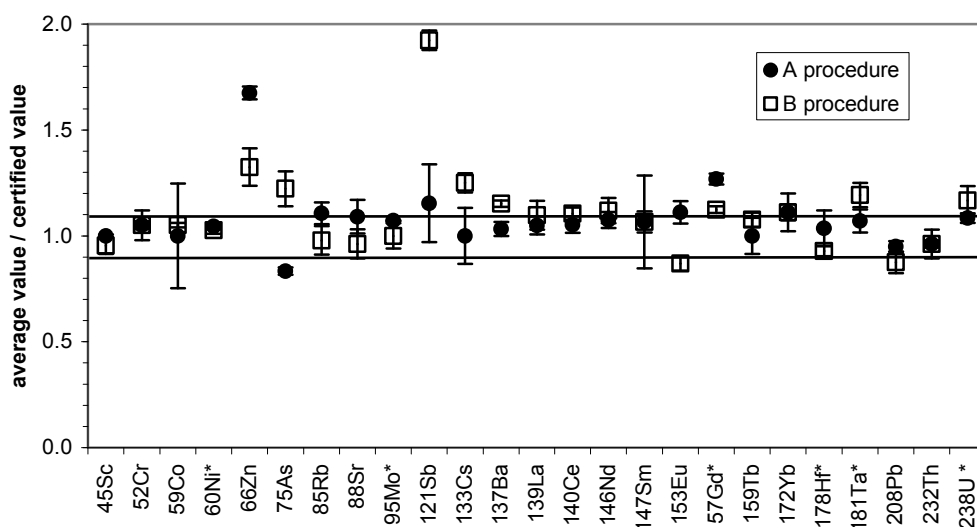
$^{147}\text{Sm}$	5	0.3	5	8.4	5.1	0.15
$^{153}\text{Eu}$	1.0	0.1	1.0	8.8	1	0.1
$^{157}\text{Gd}^*$	5.0	0.5	4.2	11.8	3.9	0.2
$^{159}\text{Tb}$	0.6	0.1	0.7	10.1	0.6	0.1
$^{172}\text{Yb}$	1.9	0.2	2.0	5.6	2.4	5.5
$^{178}\text{Hf}^*$	2.5	0.2	2.7	4.4	5.1	0.25
$^{181}\text{Ta}^*$	0.7<LD	0.0	0.9	6.2	0.8	0.35
$^{208}\text{Pb}$	62	5.3	57	0.1	60	5.5
$^{232}\text{Th}$	8.2	0.7	8.2	2.1	8.2	4.5
$^{238}\text{U}^*$	2.5	0.2	2.5	0.6	2.6	0.4

\* Recommended values ; (n) number of independent determinations (% RSD=100  $\sigma$ /m)

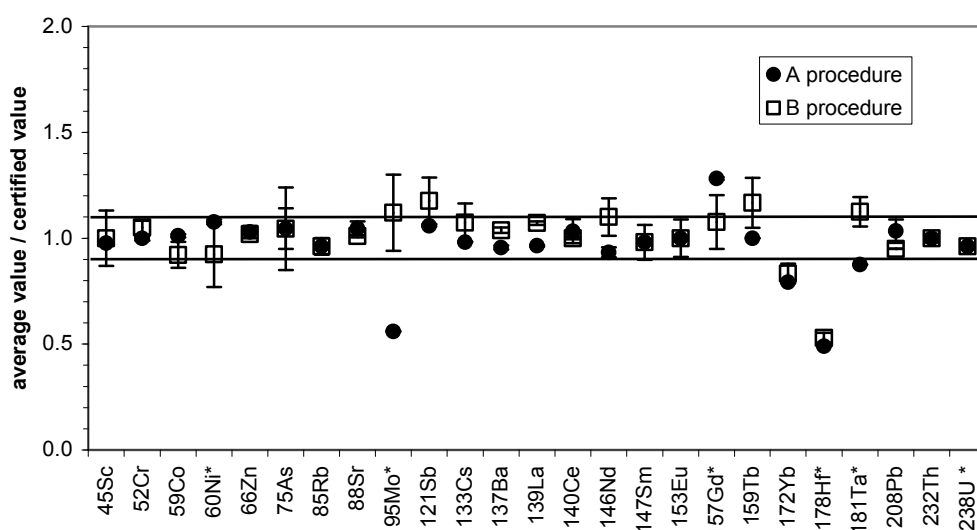


**Figure 1.** Ratio of the average values obtained with the certified values for each dissolution procedure for lichen 336. The solid lines indicate a variation of 10% compared to the certified value. \* when there is only recommended value.





**Figure 2.** Ratio of the average values obtained with the certified values for each dissolution procedure for basalt BEN. The solid lines indicate a variation of 10% compared to the certified value. \* when there is only recommended value.



**Figure 3.** Ratio of the average values obtained with the certified values for each dissolution procedure for soil 7. The solid lines indicate a variation of 10% compared to the certified value. \* when there is only recommended value.

## CONCLUSION

As expected, for a multi-elemental analysis covering wide ranges of atomic masses and levels of occurrence, a single extraction method is not adequate. However, we developed a routine method for simultaneous determination of 13 and 16 elements (minor or trace) by ICP-MS, respectively, in basalt and soil. The final solutions are suitable for the ICP-MS instrument

because total dissolved solid is kept low and possible interferences mainly due to the use of HCl or HClO<sub>4</sub> are avoided.

A clear advantage of the digestion procedure with NH<sub>4</sub>F is the reduction of the number of acids used and the replacement of a prohibited acid of handling in laboratory for safety question by such an effective salt. The additional economic interest is obvious since ICPMS is the most popular method for trace element analysis.

Moreover, accurate determination of large spectra of trace elements has a broad interest for the knowledge of the geochemical cycles and element transfer through the different terrestrial reservoirs and in fine for Environmental and Earth Sciences. The NH<sub>4</sub>F-based digestion procedure apply to micro-samples (mass lower than 20 mg), too. The analytical precision is then strongly improved by the introduction of spiking aliquots.

## ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are thankful to Anne - Marie Desaulty for her helpful discussions.

## REFERENCES

- [1] Gravel, J.-F., et al., *Analytical Chemistry*, 75(6) (2003)1442-1449.
- [2] Montaser, A., *Inductively coupled plasma mass spectrometry* ed. Wiley-VCH. (1998), Washington. 964.
- [3] Roper, P., *Applications of Reference Materials in Analytical Chemistry* (2001): Royal Society of Chemistry.
- [4] Jarvis, I., I.M.M. Totland, and K.E. Jarvis, *Chemical Geology* (1997) 27-42.
- [5] Tsolakidou, A., J.B. Garrigós, and V. Kilikoglou, *Analytica Chimica Acta*, 474 (2002) 177–188.
- [6] Xu, Y., et al., *Talanta* 66 (2005) 58–64.
- [7] Beauchemin, D., et al., *Wilson and Wilson's Comprehensive Analytical Chemistry*, in: *Discrete sample introduction techniques for inductively coupled plasma mass spectrometry*. Elsevier, ed. D. Barcelo. Vol. 24. (2000), Amsterdam.
- [8] Yang, X.-J. and C. Pin, *The Analyst*, 125 (2000) 453–457.
- [9] Meisel, T., et al., *Simplified method for the determination of Ru, Pd, Re, Os, Ir and Pt in chromitites and other geological materials by isotope dilution ICP-MS and acid digestion*. *The Analyst*, 126 (2001) 322–328.

- [10] Makishima, A. and E. Nakamura, *Spectrochimica Acta Part B*, 15 (2000) 263-267.
- [11] Quitte, G. and F. Oberli, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21 (2006) 1249–1255.
- [12] Valaram, V., S.L. Ramesh, and K.V. Anjaiah, *Fresenius J. Anal. Chem.*, 353 (1995) 153.
- [13] Totland, M.M., I. Jarvis, and K.E. Jarvis, *Chemical Geology*, 124 (1995) 21-28.
- [14] Ivanova, J., et al., *Talanta* 54 (2001) 567–574.
- [15] Iwashita, A., et al., *Fuel*, 85 (2006) 257–263.
- [16] Lachas, H., et al., *The analyst*, 124 (1999) 177–184.
- [17] Wang, J., et al., *Analytica Chimica Acta*, 514 (2004) 115–124.
- [18] Knapp, G., et al., *Microwave-Enhanced Chemistry*, ed. H.M. Kingston and S.J. Haswell. 1997, Washington: American Chemical Society.
- [19] Gupta, J.G.S. and N.B. Bertrand, *Talanta*, 42 (1995) 1947-1957.
- [20] Nobrega, J.A., et al., *Spectrochimica Acta Part B*, 61 (2006) 465-495.
- [21] Batista, B.L., et al., *Talanta*, (in Press) (2008).
- [22] Rodushkin, I., M.D. Axelsson, and E. Burman, *Talanta*, 51 (2000) 743-759.
- [23] Taylor, V.F., A. Toms, and H.P. Longerich, *Anal. Bioanal. Chem*, 372 (2002) 360-365.
- [24] Ringbom, A., *Complexation in analytical chemistry*. (1963), New York: J. Wiley and Sons.
- [25] Charlot, G., *L'analyse qualitative et les réactions en solution*. (1963), Paris: Masson. 433.
- [26] Erickson, B.E., *ICPMS Beyond quadrupole. Analytical Chemistry*, 71 (1999) 811A.
- [27] Mermet, J.M., *Microwave-enhanced chemistry. Fundamentals, sample preparation and applications*, ed. H.M. Kingston and S.J. Haswell. (1997), Washington: American chemical society. 772.

## **Annexe T**

### SHORT ENGLISH VERSION



## INTRODUCTION

Iron based materials, since their appearance, have played an essential role in the technical and economic history of ancient societies. Thus, research in paleo-iron metallurgy helps to understand some of their economical and technical aspects. The metallurgical operations on iron are linked to activities such as the exploitation and transformation of the ore, the production of iron objects, and the organisation of a production or transformation site. The remains of these metallurgical activities (metallic parts, waste, etc.) pile up with time and constitute a patrimony of material allowing us to address the questions linked to the understanding of these aspects as a whole.

Significant studies on ancient iron metallurgy appeared from the 19th century onwards<sup>13</sup>. These have, however, really increased over the past forty years<sup>14</sup>. It is in this context that a paleo-iron metallurgical methodology with a multidisciplinary vocation was expounded and structured around research groups. The archaeometric studies in association with data from historical sources - when they exist, archaeological sources on production sites, chemical and physical sources from metallurgy, and lastly, experimental sources contribute to reconstituting the evolution of the ancient techniques and the iron work organisation, that are so important in the societies' economies.

Subsequent activities to metallurgical ones are those linked to the distribution and the use of iron products. Whichever the periods taken into consideration, the issue raised by the circulation of iron materials found outside production sites is one that generates great interest among historians and archaeologists in iron metallurgy. As such, findings of paleo-iron metallurgy enable an understanding of some of its aspects. The understanding of the operating chain, associated with historical data, forms a preferred means of studying of the products' use

<sup>13</sup> Is found in *Annales des Mines*, a treatise from the chemist Dumas which describes the ancient processes of the elaboration of iron (Dumas, *Traité de Chimie Appliquée aux Arts*. Vol. 4. 1833: Béchot Jeune. 744 p) and articles from Daubrée (Daubrée, *Aperçu historique sur l'exploitation des métaux dans la Gaule*, Revue archéologique, 17, 1868 p.289-313.).

<sup>14</sup> With, in particular, works of R. Pleiner and J. Piaskowski (Pleiner, *Schmiedetechnik der Hallstattzeit im Lichte der Untersuchung des Hortfundes von Schlöben*. Archaeologické rozhledy **20**, 1968, p.33-42; Pleiner, *Iron Working in Ancient Greece*. National Technical Museum, 1969, Prague; Piaskowski, *Metallographische Untersuchungen der Eisenerzeugnisse in der Hallstattzeit im Gebiet zwischen Oder und Weichsel*. In: Beiträge zur Lausitzer Kultur, Dresden-Berlin, 1969, p.179-210; Piaskowski, *Le problème des débuts de la métallurgie de fer sur les territoires de la Pologne*. Przegląd Archaeologiczny 20/21, 1971, p.37-49).

that emerges from the circulation and markets studies. The study of the trade of siderurgic products from potential production zones and identified as such by archaeology, enable the reconstituting of technical, political and economical territories. Particularly, in the Middle Ages, the spread of iron objects, exchange tracers, as well as the supply of monuments construction is among the major questions concerning the geographical origin of iron-based objects. Nevertheless, research undertaken in this area has always remained restricted due to, on the one hand, the high number of ores that could have produced these materials and, on the other hand, the complexity of the operating chain.

A succession of chemical, physical and mechanical transformations is necessary to obtain a usable object from iron ore. Two processes followed one another in the history of iron metallurgy. The first one consists of the bloomery process that uses the low hearth. The operation occurs below the iron melting temperature. With this process, a large number of the iron ore compounds are not reduced, or not entirely, and become non-metallic slag inclusions trapped in the metal. The product of the smelting stage is a bloom composed of a metal and slag mix as well as slag inclusions. The treatments of post reduction are designed to transform this bloom in a semi-finished product (ingot, bar, plate) that can be offered for sale or be stored, transported and forged on site. The slag inclusions trapped in the metal of archeological objects made with the bloomery process carry the chemical signature of the iron ore initially used but also the conditions of production. However, the provenance studies on iron materials that attempted to correlate the chemical characteristics of the iron ores and smelting stage slags with the archaeological objects are extremely rare. Indeed, these are extremely difficult to conduct especially due to the complexity of the operations, in terms of the elements' thermochemistry and pollution phenomenon, which lead to its finality as a metal object.

Initially, the research on provenance was almost exclusively oriented towards the study of major elements due to the difficulty of the analysis of trace elements<sup>15</sup>. The research has gradually taken an interest in trace elements thanks to the development of new analytical methods. Therefore, it is only recently that the questions about provenance have been approached by both a study of major elements and of those present as traces<sup>16</sup>. A recent thesis (Desaulty, 2008) showed that these questions are possible for iron objects that come from the bloomery process, if one considers the appropriate elements to reach that goal. Our research is in line with these research works. They are set, in a general manner, in the line of a programme concerning the study of iron products developed in the laboratory "*Métallurgies et Cultures*"

---

<sup>15</sup> In this work, the trace elements are elements present as traces whose contents are inferior to 1000 ppm in the samples.

<sup>16</sup> Coustures *et al.* (2006), La provenance des barres de fer romaines des Saintes-Maries-de-la Mer (Bouches-du-Rhône). Etude archéologique et archéométrique. In Gallia, 63: p. 243-261 ; Desaulty (2008), *Apport des analyses chimiques multi technique à la compréhension du comportement des éléments traces dans les filières sidérurgiques anciennes. Application des études de provenance et à la distinction des procédés. Le cas du Pays de Bray normand*. Université Technologique de Belfort-Montbéliard.

(LMC; IRAMAT-CNRS-UMR 5060)<sup>17</sup>. This work was carried out at the branch of the LMC located at Saclay, at the “*Laboratoire Archéométrie et Prévision de l’Altération*” (LAPA; CEA-CNRS-UMR 9956). It has also been undertaken in collaboration with the interface of the SOLEIL synchrotron especially dedicated to cultural heritage and archaeology (Archaeology and Heritage Liaison Office HALO).

In the Middle Ages, the production areas that exploited deposits rich in manganese held a major place in the medieval economy of their region. These iron ores with high tracers – from a chemical composition point of view, and since they are characterized by manganese – were known for their qualities by the men working with iron in medieval times. These deposits linked to specific processes rendered possible – as it seems – the production of natural steel. Among the areas of iron metallurgical activities, one may find Ariège (France) and Lombardy (Italy). The two different geographical areas had in common spread domains for their production in the south of France.

The objective of this thesis is thus a study of provenance focused on the Middle Ages and concerning the geographic area from the Pyrenees to the Alps, in particular the Ariège and the Lombardy areas. The objects from these regions can be differentiated from other productions as their slag inclusions contain a high concentration of manganese. Furthermore, the particular content of the major element manganese is a first tool from which we can propose the study of the circulation and the diffusion of these products. In order to carry out this study of provenance, we will take a greater interest in tracking the objects that came from specific processes linked to the use of manganese-rich ore. Then, in order to distinguish more precisely the provenance of these objects, we will consider the trace element contribution.

Our reasoning is in line of a precise historical context. We will attempt to answer three historical and archaeological questions, each requiring a specific study approach:

- The characterisation of the siderurgical products’ circulation and the iron market’s organisation inside the production space in Ariège, in the Central Pyrenees, organised around a dominant mine that represents a structuring pole. Several reasons explain this choice. This work on provenance has, first of all, found in the Ariège region the historical and archaeological background necessary to conduct a study on provenance. Moreover, iron circulation in this production space is particularly hard to grasp due to the complexity and

<sup>17</sup> Thesis recently defended: Bauvais (2007), *Evolution de l’organisation des activités de forge dans le nord du Bassin parisien au second âge du fer. Etudes pluridisciplinaires de la chaîne opératoire en métallurgie du fer*. Thèse de doctorat, Université de technologie de Belfort-Montbéliard ; Desautly (2008), *Apport des analyses chimiques multi technique à la compréhension du comportement des éléments traces dans les filières sidérurgiques anciennes. Application des études de provenance et à la distinction des procédés. Le cas du Pays de Bray normand*. Université Technologique de Belfort-Montbéliard ; Pagès (2009), *La métallurgie du fer en France méditerranéenne de l’Antiquité au début du Moyen Âge : jalons d’une approche interdisciplinaire*, Doctorate thesis of the université Paul Valéry, Montpellier 3 ; Berranger (2009), *Le fer, entre matière première et moyen d’échange, en France du VII<sup>e</sup> au I<sup>er</sup> av. J.-C.. Approches interdisciplinaires*. Thèse de doctorat de l’Université Paris 1, Panthéon-Sorbonne.



the dynamism of its iron market sensed by historical sources. This work could clarify some of its aspects. Finally, the south of France witnessed the persistence of the bloomery process, an ideal condition to link the initial iron ore to the object, from a chemical point of view.

- The iron supplying in the monumental building of the Popes Palace in Avignon during the medieval period, localized at the confluence of the exporting areas of products from Lombardy and Ariège. Iron was massively used in the architecture of this building, one of the most important gothic constructions of the Middle Ages – and established in the south of France.
- We will also test the hypothesis of the Lombard origin accredited to pieces of armour by stylistic and technical analyses. This axis of research required a specific-methodological approach, based on the use of synchrotron radiation, due to the very tiny slags (<20µm) trapped in the samples from these armours, themselves extremely precious.

These questions must be conducted according to a resolutely interdisciplinary approach, in collaboration with the archaeologist, the historian, and the archaeometrist, in order to put in the best possible manner the hypothesis and the interpretations in their context. We have tried to maintain this multidisciplinary mindset throughout the execution of this works.

If the recent studies designed to determine the origin of iron objects have been based on the analysis of trace elements, they did not make good enough use, to date, of the great amount of elements selected to chemically characterize the iron-making areas. Consequently, before one addresses the historical and archaeological questions, it is necessary to set up an adapted methodology in order to treat the substantial amount of analytical data acquired in this work. The multivariate analysis represents a data treatment tool adapted to the description of a substantial set of data. For this reason, we propose to develop an ad-hoc methodology based on the multivariate approach to consider our question regarding provenance and to build on it for archaeological applications. This methodological approach will compose an important part of our research.

The presentation of this work will be organised in six chapters.

Chapter 1 will be dedicated to a bibliographical review the objective of which is to draw out the fundamental information and to orient our research. First, we will present, in a general and non-exhaustive manner, the elaboration processes of ancient iron metallurgy<sup>18</sup> and the examination of the waste of the smelting stage. A large place will be dedicated to the chemical elements' behaviour during the smelting stage of the iron ore up to the slag inclusions in the ancient irons, in order to track the provenance of archaeological objects. This presentation will be followed by the synthesis of the studies regarding the provenance of the iron objects that came from the bloomery process, and will present examples of studies from which significant

---

<sup>18</sup> By “ancient”, we mean iron metallurgy from its birth (~2500 BC) to the second half of the 19th century, before the liquid state refining processes (Bessemer, Thomas, Martin).

results were obtained. The purpose of data characterisation by multivariate analysis of the present study will, then, be demonstrated. The historical background of our provenance study will finally allow to draw the unifying themes and to address the historical and archaeological questions.

Chapter 2 will refer to the description of the analytical methodology used to answer the fixed objectives. The necessity of applying a multi-technical approach (analysis of major elements and trace elements) and a multi-scale approach (macroscopic and microscopic analysis) will be put forward. It will be paired with the presentation of usual analysis techniques used and of the experimental methods created in this work context. Thus, the focus will be put on the microscopic characterisation techniques of slag inclusions in the object. We will describe, in particular, the use of synchrotron radiation to carry out X-ray microfluorescence experiments in confocal geometry on inclusions very small in size.

Chapter 3 will be dedicated to the presentation of a study corpus that was, in fact, considered for the chemical signature characterisation of the iron-making areas that were worth investigating. A brief description of the geological and archaeological sites studied will be outlined. The results of the composition and structural analysis of the samples will be paired with the corpus presentation.

The two following chapters will be dedicated to the results obtained by the different analytical methods on the iron ores, the slag samples and the slag inclusions in the objects. Chapter 4 essentially aims to present the new methodology created to determine the provenance of an object, and based on the multivariate analysis. The chemical signatures of the production areas will thus be characterised. The presentation of the general reasoning adopted and adapted to each historical application will close this chapter. Chapter 5 will describe the results of this methodology applied to objects of unidentified origin while differentiating the three aforementioned historical applications.

Finally, in chapter 6, will be discussed the overall results in order to draw characteristics of the circulation and supply of the iron materials studied. Then, we will draw conclusions concerning the contribution of this work to the provenance studies of the iron materials based on different methodological point of views.

## Chapter I: State of the art on provenance studies

The bibliographical study will not be translated as a whole. Only a synthesis of some selected aspects will be given here with reference to the major figures and tables.

### **THE ELABORATION PROCESSES OF ANCIENT IRON METALLURGY**

From the appearance of the first processes to obtain iron or steel until the 13th century, the ore was exclusively reduced according to the direct process -bloomery process- in the actual territory of France.

On this territory, in the last centuries of the Middle Ages, different ironmaking processes to obtain iron or steel were juxtaposed. In particular, mechanical installations caused the apparition of the indirect process (or blast furnace and finery process) that spreads in the North of Europe and in France. In spite of the diffusion of the indirect process, hydraulic forges that stick with the bloomery process, are still erected from the 14th to the 16th in Lorraine, Jura, the Alps and the Pyrenees for example. In this respect, they had a strong implantation in the Spanish and French Pyrenees until the development of indirect methods to the late 19th century (Bonhôte *et al*, 1999). Thus, at the end of the 13<sup>th</sup> c., the *mouline*, which is “a direct reduction water-powered iron mill, in which the hydraulic force is used to move hammer and bellows and which produces iron and steel bars directly from iron ore and charcoal and not through the intermediary making pig-iron” (Verna, 2001) appears in the western part of the South of France, particularly in the County of Foix, and makes long term roots in the area from the Pyrenees to Périgord.

During ancient production sequences, the reduction of the ore for the direct process as well as the refining for the indirect one take place under the melting temperature of the metal. As a consequence, slag inclusions could remain entrapped in the metallic matrix.

### **ORIGIN OF THE SLAG INCLUSIONS**

#### **Element behaviour during the direct and indirect processes**

The general tendencies on the behaviour of the elements have been established thanks to the thermodynamical properties as well as the results from experimental smelting reconstructions (Ploquin, 1993 ; Serneels & Crew, 1997 ; Dillmann, 1998 ; Serneels, 2002 ; Dillmann & L'Héritier, 2007). More recently, the thesis work of Desaulty (2008) have added to the existing results, new data on the behaviour, during the direct and indirect processes, of the minor and major elements, and especially of numerous trace elements.

Figure I.2 schematically sums up the behaviour of the elements studied during the direct process (Desaulty, 2008). This table highlights elements which remain within the metal (Co,

Ni, As, Sb), those which partition between slag and metal (represented in orange), and those which pass into the slag (represented in light-blue). The compounds (major, minor, trace elements) which are not reduced during the process (i.e. passed into the slag), will be called in this summary “Non-Reduced Compounds” (NRC).

For the indirect process (Figure I.3), most of the elements are eliminated from the cast iron by mainly passing in the *laitier*. It thus appears that the slag inclusions in the artefacts from the indirect process are not formed from the NRC of the ores because of the thermodynamical and kinetic conditions during the process. An important consequence is that it seems to be difficult or even impossible to perform provenance studies using slag inclusion composition for indirect ferrous artefacts.

From a chemical point of view, the different materials that will be put in the furnace (i.e. the ore, the lining of the furnace, the charcoal or voluntary additives) will be present in the slag samples and in the slag inclusions. Several authors have concluded that raw materials were incorporated into bloomery smelting slag to some extent. Raw materials therefore contribute to the proportion of certain elements found in the slag (Eschenlohr & Serneels, 1991 ; Serneels & Crew, 1997 ; Serneels, 2002 ; Desaulty *et al.*, 2009). Table I.2 shows some examples of the contributions of these variables to the composition of the slag produced. Thus, the slag may be composed of up to 23% of the elements initially present in the raw materials.

Figure I.5 sums up the behaviour of the elements and the pollution contributions that could be introduced by the charcoal and the furnace lining during the bloomery smelting stage. These results are inferred from the literature as well as from the study of samples originally from three experimental smeltings (Desaulty, 2008).

### **Relating slag chemistry to ore chemistry for the bloomery process**

The elements which pass mainly into the slag during the smelting process preserve a constant ratio from the ore to the slag, then up to the slag inclusions. Nevertheless, there are several sources that may influence these ratios.

- The ratio of elements will not be preserved when one of these elements has its contents modified by the composition of the different materials put in the system (ore, charcoal, furnace lining, additives, etc.). To illustrate, Figure I.8 shows two examples of ratios of elements that are not constant from the ore to the slag inclusions because of pollution effects generated by the charcoal ashes. As a consequence, the ratios of these elements will not be characteristic of the ore’s chemical signature detected in the SI. Nevertheless, Dillmann & L’Héritier (2007) showed that the latter represent the chemical signature of a system, that is to say, a smelting operation with the same ore, charcoal, fluxes and furnace lining (Figure I.9).
- Another source of ratio variability could derive from the NRC within the artefact itself. Firstly, a high fragmentation of the inclusions and the presence of inclusions very small in

size lead to a local concentration effect (Figure I.10). This effect causes a relative variability of the ratio of the major elements. Secondly, the slag inclusions entrapped in the metal can arise from the use of sand or clay additives during the post smelting stage. In this case, the latter inclusions have a different composition than those coming from the smelting phase, so that their composition cannot be linearly fitted (Figure I.11). Considering these observations, it thus appears that these inclusions could not be used to track the chemical signature of the ore used.

The effect of the previous variables on slag composition must be thus considered when attempting to relate slag chemistry to ore chemistry. In this respect, Desaulty *et al.* (2009) and Coustures *et al.* (2003) have observed that the elements that pass completely in the slag without being contaminated by lining or charcoal during the smelting show a constant ratio from the ore to the slag inclusions remaining in the iron object (Figure I.7).

### **PROVENANCE STUDIES OF FERROUS MATERIALS**

Many researchers have tried to correlate iron objects, bloom, slag material and potential ores in order to establish the origin of iron artefacts made by the bloomery process. To do so, they have used several approaches such as the examination of isotopic ratios (Gale *et al.*, 1990; Schwab *et al.*, 2006; Degryse *et al.*, 2007), the analysis of trace elements in the metal of the iron artefacts (Devos *et al.*, 2000); the analysis of the major elements in slag inclusions (Hedges & Salter, 1979; Buchwald & Wivel, 1998) and more recently, those present as traces (Coustures *et al.*, 2003; 2006; Schwab *et al.*, 2006; Desaulty, 2008; Desaulty *et al.*, 2009). Since the isotopic ratios methods and measurements in the metallic matrix have hardly been employed to date and have not proved to be very effective for provenance studies, only brief comments will be made on the studies that have looked for slag inclusion analyses. Indeed, recent studies based on major and trace element analyses have underlined the potential for following chemical signatures from the iron ore to the slag inclusions in the artefacts to identify their provenance (Coustures *et al.*, 2006; Desaulty *et al.*, 2009).

#### **Studies of major elements in the slag inclusions**

Certain studies have underlined the possibility for major element ratios to chemically discriminate different ore sources and therefore distinguish typical ore compositions in favourable cases (minette de Lorraine, Danish ore) (Leroy, 1997; Buchwald & Wivel, 1998; Høst-Madsen & Buchwald, 1999). Nevertheless, this approach is limited since a majority of major elements may be affected by pollution and the number of these elements is clearly limited. In her works, Desaulty (2008; 2009) has shown that, for many iron-making areas, there is a lot of overlap between the major element ratios because of their dispersion (Figure I.13) Thus, considering these aspects, the major elements become in many cases low-selective.

Nevertheless, many researchers have exploited the major element compositional analyses made on the slag inclusions of ferrous artefacts in order to identify different ore sources (Hedges & Salter, 1979; Paynter, 2006; Dillmann & L'Héritier, 2007; L'Héritier, 2007; Pagès *et al.*, 2008; Berranger, 2009). Results from these studies show the potential for major elements to distinguish various origins in homogeneous corpus of artefacts. Even though it is possible to form homogeneous slag groups considering the NRC ratios, possibly indicating a common origin, it is nevertheless difficult with this approach to validate a link between a given iron-making area and the iron artefacts origin. Indeed, the chemical signatures of slag samples produced with the same ore sources but in two different reduction systems (i.e. ore, furnace lining, charcoal) will be more or less modified. The effect of the possible contaminants on slag composition must be considered when attempting to relate slag chemistry to ore chemistry. Considering these aspects, it is therefore crucial to consider, in addition to major elements, trace element analysis for provenance studies.

### **Studies of trace elements in the slag inclusions**

The most recent published work on the provenance (Desautly *et al.*, 2009) confirms the effectiveness of combined analyses of major and trace elements on ores, slag samples and slag inclusions to evaluate the possibility that iron artefacts were produced using ore from a certain area. The authors have developed a methodology based on the complementarities of the major element ratios and trace elements analysis approaches in order to determine a chemical signature for the ore and slag of the Pays de Bray area (France, Normandy). In a first step, samples from several experimental smeltings with ores from this area were analysed in the perspective of characterizing the behaviour of numerous major and trace elements during the smelting process. From this analysis, elements that are not affected by any pollution and have the same partitioning coefficient between metal and slag were then selected to determine the chemical signature because their ratios should not change from the ore to the slag and the slag inclusions obtained from the smelting slag. From this selection, a second filter linked to geochemical considerations (i.e. exclusion of “quasi-isotopes” elements, selection of elements with similar valences and ionic radii) is applied to choose more specific couples. Considering all these parameters, couples finally selected to define the chemical signature of the Pays de Bray area are Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Hf/Nb, Eu/Sm, Cs/Rb, Th/Sc (Figure I.19). The procedure combining major and trace elements was then followed to verify if the Pays de Bray could have been an important supplier for the ferrous reinforcements used in the Middle Ages for the building of churches and cathedrals in Rouen and Beauvais. The results show the effectiveness of the methodology in excluding the potential compatibility of samples with ore from a given area. It seems, on the other hand, to be more difficult to validate a provenance hypothesis. While previous studies (Høst-Madsen & Buchwald, 1999; Coustures *et al.*, 2003, Paynter, 2006) did not use such a rigorous approach, therefore showing some limits, this work reveals three momentous aspects to conduct a provenance study:

- It is necessary to select elements that pass completely into the slag (and therefore in the

slag inclusions) and are not significantly contaminated by lining and charcoal during the operation to preserve their ratio from ore to slag inclusions.

- It is necessary to analyse a large number of ore and slag samples in order to determine the chemical signature of a given area.
- It is necessary to select many ratios of elements in order to determine the chemical signature of a given area since several ratios of elements may be similar for many iron-making areas.

In this respect, Desaulty (2008) and Desaulty *et al.* (2008) select ratios of elements following, in part, geochemical information. If the procedure is interesting, it does not exclude the possibility of other element couples, not selected by the authors, which are not polluted to define the chemical signature of a given iron-making area. As a consequence, the number of trace element couples considered in Desaulty's works (8 ratios) is limited in comparison with the number of trace elements that pass into the slag completely and are not significantly contaminated by lining or charcoal (12 elements) to validate a provenance hypothesis. Since the elements capable to chemically define a given area may be numerous and therefore allow considering a large number of element ratios, it becomes difficult and tedious to compare the trace element ratios one by one (for example, 200 samples were analysed and 1926 analyses were so considered in Desaulty's works). Considering these observations, multivariate techniques can be thus invoked to treat the acquired data and to aid the extraction of significant information on the origin of an iron artefact with an unidentified origin.

### **MULTIVARIATE ANALYSIS FOR THE DATA DESCRIPTION**

Multivariate methods are relatively common in the areas of glass (Baxter & Freestone, 2006) and ceramic (Neff, 1995) research. On the other hand, they have been much less applied in the area of archaeometallurgy. In the literature, some studies in this field are nevertheless found (Hedges & Salter, 1979; Fells, 1983; Charlton, 2007; Giussani *et al.*, 2007) but mainly concern the slag samples chemistry. To our knowledge, no provenance study on ancient ferrous artefacts made by the bloomery process combining particular chemical element ratios and the multivariate analysis have been carried out to date. Research has always employed bivariate scatterplots as shown in the previous part.

A brief explanation of some multivariate methods used in this thesis will be given in this part. Some archaeological applications using standard methods routinely applied to investigate the chemical similarity between artefacts characterized by measurements on their chemical composition will be introduced in order to illustrate the multivariate methods. Mathematical details on the methods here described will be left out but can be found in reference literature: Shennan (1997) and Baxter (2003).

## Methods of unsupervised learning

### Hierarchical classification

Methods of hierarchical classification analysis represent statistical techniques widely used in archaeology (Baxter, 2003). They aim at describing the similarity (or dissimilarity) between samples and discovering homogeneous groups (or clusters) in a set of data. These methods can be used to identify groups of data without assuming *a priori* a structure of the data. Two types of classification are possible: the hierarchical ascendant analysis and the hierarchical descendant analysis.

The principle of the hierarchical ascendant analysis is to describe the proximity of the samples in the multivariate space. Thus, the most similar samples from a chemical point of view are grouped together until all individuals are joined in a single group. The representation of the results is a hierarchically arranged dendrogram. The construction of the dendrogram consists in connecting the samples with branches whose height describes the distance between the specimens in the multivariate space (Figure I.21). The number of groups in the data is decided from the appearance of the dendrogram. In contrast to hierarchical ascendant analysis, hierarchical descendant analysis initially views the set of data as a single cluster that is successively subdivided into smaller clusters. It has not been much used in archaeology.

A major aspect to point out is that there are many ways in which a classification might be carried out (many ways to measure the similarity between pairs, and numerous algorithms for grouping samples on the basis of their similarity). As a consequence, there is not a uniqueness of the obtained dendrograms.

Previous studies concerning iron artefacts (e.g. Fiset *et al.*, 2001) have shown the ability of the hierarchical classification analysis to identify groups of similar archaeological iron artefacts. Different constraints are nevertheless required to generate an explicit classification, particularly in the field of provenance studies. Indeed, the main objective in the present study is to relate iron artefacts with parent sources. Since the structure is not assumed *a priori*, each group of a particular origin should be the most homogeneous possible, and groups of different origins the most different possible to provide realistic groups in terms of provenance. But it will be seen later, with the PCA example, that the variation in the chemistry of samples defining a given iron-making area may be more significant than the variation between the iron-making area and the iron artefact, even if the latter was not produced in this area. Thus, the drawback is that this method may suggest clear structure in the set of data, even when data are random (Baxter, 1994). Moreover, the method may be poor at identifying even quite obvious outliers. If the hierarchical ascendant analysis is judged to be a powerful technique for explaining (dis)similarities between samples in a set of data (as the samples used to characterize a given area), it does not seem to be adapted to identify the provenance of an object with an unidentified origin.



### **Principal component analysis**

The principal component analysis (PCA) is a common and powerful widely applied multivariate method for describing the variation in a set of data. As with the hierarchical cluster analysis, the PCA is an unsupervised method of descriptive analysis, so that each sample is treated as a separate cluster.

See Shennan (1997) and Baxter (2003) for more details on its principle. However, to give a brief summary, the idea is that the  $n$  original variables are linearly transformed to  $n$  new uncorrelated variables. As a consequence, the derived results are a new set of uncorrelated variables and each new axis (principal component noted PC) is a linear combination of the original variables. The structure of the original variables can be thus explored using simple graphical methods involving the first two or three PCs. The plot based on the first two PCs may be thought of as the plot that accounts for the greatest variation within the set of data. A single plot derived from the PCA can easily take the place of many bivariate scattergrams made up of the original variables. PCA is used to investigate the relationships between the samples. The positions of the original variables (scores) plotted into PC space exhibit patterns of variation in the initial structure of the set of data (example is shown in Figure I.24; Left). As a consequence, bivariate plots of PC scores can show groups in the data, corresponding to different chemical compositions and therefore suggesting distinction in the chemistry of samples.

In addition, a graphical representation that can be viewed as an approximation to the covariance matrix of the data permits to explain the relationship between the variables and the location of scores in PC space (Figure I.24; Right). On the latter plot, the variable is graphically loaded by displaying vectors emanating from the origin so as to show the magnitude of its influence on the principal component. From this, the variance of the variables is given by the extremes of the vectors and the correlation between variables can be inferred from the cosine of the angle subtended by pairs of variables. The two plots (plots of scores and loadings) can be superimposed with a common origin (involving the use of a biplot) in order to infer something about the chemical composition of the different groups evident in the plots of scores.

Concerning our research, the application of PCA may be interesting to treat the high dimensional data set acquired. In this way, the provenance of an iron artefact could be examined by comparing its data with the ones of the iron-making areas. Some previous studies have already used this statistical technique for identifying and describing chemical slag groups but not in the aim to identify the origin of an object (Fells, 1983; Charlton, 2007). On the contrary, Desaulty (2008) has tested the relevance of the PCA application for its provenance study. While Charlton, for example, used oxide concentrations, Desaulty used ratios of elements as variables as detailed previously (Sm/Th, Th/U, La/Yb, Y/Yb, Hf/Nb, Eu/Sm, Cs/Rb). To test the technique, the element couples defining the Pays de Bray area is compared, among others, to that of the region of Rennes. Note that the two previous chemical signatures using the selected ratios of elements are clearly distinguished with a bivariate scatterplot

(Figure I.27). The resulting plot of the scores based on the first two components from the PCA of the values of the element ratios are shown in Figure I.28. It appears that the two regions cannot be distinctly separated. In addition, it is important to observe that the dispersion within the scores describing the Pays de Bray is larger than the difference between the two regions.

Results of the PCA typically display the variation present in the set of variables. As a result, it is important to notice that while PCA may be intended to reveal the difference between the chemistry of the samples collected to characterize the chemical signature of a given area and the one of the iron artefact with an unidentified origin, it becomes also an effective means for investigating the variation of the composition within the set of data defining the iron-making area. This situation becomes particularly problematic when there is much more data that define the given area than the artefact itself as is the case in this study (200 samples on average for the iron-making area, 10 slag inclusions on average for the iron artefact with unknown origin). Indeed, the risk is to point out, as often as not, the dispersion of the data within a given area rather than the difference between its chemical signature and the one of the iron artefact. Considering all these parameters, the PCA does not seem to be an appropriate technique for identifying a provenance.

This problem may be partially resolved using the discriminant analysis.

### **The supervised discriminant analysis**

Discriminant analysis is another widely used multivariate method in archaeology. The principle of the method is discussed in other papers (see e.g. Baxter, 2003). The descriptive modeling of the discriminant analysis is Fisher's linear discriminant analysis (LDA). The prime aim of this approach is to identify the best discrimination between groups of data with the variables that have been measured. Thus, data can be previously classified in groups by site of origin and then groups so defined asked to be distinguished in terms of their chemical composition. LDA is closely related to the PCA since they both look for linear combinations of variables which best explain the data. Thus, each new axis from the LDA, or linear discriminant (LD), is a linear combination of the original variables. While PCA does not take into account any difference in class of data, LDA explicitly attempts to model the difference between the classes of data and to demonstrate group separation graphically. The first LD (LD1) can be represented as a line running through the set of data points that accounts for the greatest separation between the two or more groups of data defined *a priori*. If  $k$  groups of data are considered in the analysis, the LDA provides  $(k-1)$  discriminant functions and when  $k > 2$ , it is common to present results in the form of a bivariate plot based on the scores for the first few functions.

For our provenance study, the examined corpus and therefore the class related to each archaeological sample are known. Indeed, samples that characterize a given area can define a particular group and the slag inclusions of an artefact with an unidentified origin may define

another one. LDA can be used to assess how well separated these groups will be. The axis LD1 is particularly interesting for the present study since it could separate easily, from the descriptive variables assigned to the chemical elements, the chemical signatures of two groups of samples with a different origin. Due to its principle in the descriptive modeling, the LDA attributes to the data of the iron artefact, for which the origin is unknown, a single group. As a consequence, regarding the exclusion of an origin hypothesis, the principle of the distinction of the LDA could probably enable a more efficient treatment of the results acquired in the present provenance study than could be the case with the PCA. Nevertheless, this may make the validation of a provenance hypothesis difficult. However, it will be seen later that this analysis can also be used for this case of study thanks to a reasoning based on a postulate. To conclude, the investigative strategy that will be followed in this work rather uses the LDA.

### **Data transformation**

Baxter (2001; 2003; 2008) advises to transform the original variables since variables with larger variance dominate the results of methods of unsupervised learning, such as PCA and cluster analysis, than variables with relatively small variance. Several types of transformation are possible (centered data, standardized data, logged data, ratio transformed data, etc.) but the preferred choice consists in standardizing the variables<sup>19</sup>.

In archaeometric studies, the use of logarithmic transformation is also common (Pollard, 1986; Aitchison *et al.*, 2002; Baxter *et al.*, 2005; Baxter & Freestone, 2006). In our research, the study will be based on the use of log-ratio data but the aim of this transformation will not be to standardize the variables but rather to cancel out the dilution effect occurred in the slag during the smelting.

These commentaries particularly tend to show that the application of the multivariate analysis must begin with the application of transformation data to provide more meaningful results.

### **HISTORICAL QUESTIONS**

In the Middle Ages, many iron production areas where the practice of a bloomery smelting stage is attested, exploited manganese-rich ores. These areas occupied a major place in the medieval economy. We find in particular the Pyrenees, Catalonia, Lombardy, Burgundy, the Dauphine, Southern Germany, Styrie and Carinthie (Sclarfert, 1926; Verna & Benoît, 1991; Belhoste, 2001; Verna, 2001). These manganese-rich ores are recognized for their qualities by the men working iron at the Medieval age. These particular ores would allow to give natural steel in the bloomery smelting stage.

---

<sup>19</sup> Standardizing the element content variables  $E_{ij}$  consists in subtracting the element content mean ( $\bar{E}_j$ ) and dividing by the standard deviation ( $s_j$ ) :  $Y_{ij} = (E_{ij} - \bar{E}_j) / s_j$ .

### **The iron-making Ariège area**

A study of C. Verna, founded on documentary sources, permitted to shed light on the iron-making activities in the central Pyrenees, mainly in Ariège, during the period from the 13th to the 16th centuries (Verna, 2001). The iron-making basin of Ariège represents a true mining district centered around the Vicdessos valley within the haut Sabarthès (Figure I.30). The latter is composed of a number of iron concessions. In the Middle Ages, this basin was mainly supplied by the ore exploited by the Community of Vicdessos, in Sem (Mine of Rancié). Around the deposit of the haut Sabarthès, and in particular of the mine of Rancié, is organized an important iron-making activity, which makes the Ariège area a vast iron-making basin at the level of the Pyrenees and of Languedoc.

In the 13th century, the establishment of the *moulines* in Ariège will support the increase of production and will develop the trade. In the big metallurgical space composed of the County of Foix, then Ariège, ores and iron materials exchanges are organized (Figure I.31). The Vicdessos ore was exported in the Couserans following an exchange treaty concluded in 1347-1348 between the men from Vicdessos and those from Couserans, which remained in effect until the 19th century (Chevalier, 1956). Consequently, the Vicdessos supplies with ore some hydraulic forges in the Erce and Massat valleys, in Couserans, and receives in exchange the charcoal needed to supply the forges of Vicdessos valley. Concerning the iron-making products, the historical sources highlight a dynamic market in the County of Foix which thus makes its restitution complex. The iron of the *moulines* of the Ariège area also supplied a market further away from the production sites during the 13th century (Figure I.31). We thus can see, through all these possible exchanges, the difficulty in knowing the distribution conditions in the Ariège area. It is up to us to confront the historical and archaeological clues with the contribution of archaeometry. The complexity of the iron market sensed by the historical sources within the Ariège area at the Medieval age, its dynamism, the fact that it supplied a market which exceeds the local sphere, make the Ariège area an iron-making locus favouring a study of iron materials origin.

### **The iron-making Lombard area**

In the Italian Alps, the provinces of Brescia and Bergamo (Lombardy) constitute one of the most important iron-making areas, which occupied an essential place in the iron economy at the Medieval age. The iron metallurgy in Lombardy is thus directed mainly towards the manufacture of steel. Between the 13th and the middle of the 15th centuries, the Bergamask and Bresciane valleys produced the most abundant and the most famous steel in Europe. Lombard steel is delivered to the market and is widely circulated along the major commercial arteries. The spread of Lombard steels will run up against the diffusion of the products of other iron-making areas thus suggesting a common diffusion area in the South of France. Most of the iron-making industry, during the Middle Ages and at the modern age, was devoted to the

production of weapons and armours. Many samples of Italian armours, dating from the 14th to the 16th centuries, were studied by A. Williams. No study of source has been carried out to date on such samples. However, the armours are not always signed with a manufacture mark by the craftsmen. Thus, the attribution of a Milanese or Bresciane origin by the historians, and for many armours, is based on stylistic studies.

### **Popes' Palace of Avignon**

The Popes Palace of Avignon is a large building of the end of the Middle Ages located in the common diffusion area of several important iron-making production zones such as Ariège and Lombardy. A considerable quantity of iron used in its construction is still visible in various parts of the building site. Various ores seem to have been used for the realization of the pins and clamps. Thus, some of these irons would be from manganese-rich ore. These various clues suggest that the blacksmith qualified as “*maître des ferrures*” and exclusive supplier of the Palace, himself called upon several sources. However, the exact origin of these construction irons remains unknown to date. But the town of Avignon is located in an area where the markets of different important production zones compete.

### **SYNTHESIS**

The bibliographic synthesis enables to define this work's central issues in two major parts.

- ♦ Results obtained in previous provenance studies evidenced the need to use an approach combining major and trace elements which are not significantly contaminated by lining or charcoal during the operation. If we consider the trace elements and the analyses of numerous archaeological samples, a very large data set is thus provided. Due to the complexity of this high dimensional data treatment, a new multivariate methodology for the examination of an origin hypothesis has to be developed.

- ♦ This research work takes an interest in iron metallurgical areas for which ores contain a high concentration of manganese, in particular the Ariège and Lombardy areas. We propose to answer three specific historic and archaeological questions:

- The iron market study of an iron production space: the Ariège: From the 13th c. to the 15th c., the production of *moulines*, a type of bloomery process forges in the Ariège area supplied the local iron market but also the more long-distance one. We aim at clarifying the iron market's organisation, also studied by historical approaches, inside the production space in Ariège. To this end, we took a close interest in studying the origin of objects uncovered on archaeological sites in Ariège, but also outside.
- The supply of construction iron used in a medieval building: the Popes' Palace in Avignon: the most probable suppliers of this building are indicated by historical

studies. The palace is situated roughly at the borders of several iron-making areas including Ariège and Lombardy. Our research aims at revealing some supply sources of iron for different construction sites at the new palace by studying the reinforcements used in the monument.

- The verification of hypothetical origin assigned by historical stylistic studies: examples of some armours provided by the Wallace Collection: we propose to verify whether some armour samples are coming from the Italian Alps production centres as expected by the historians.

From these problematics, we can sum up the work's approach in three points:

- A reference corpus will be gathered for the determination of the chemical signatures defining the Ariège and the Lombardy areas. This will be done by analysing selected ore, slag samples and iron products from archaeological sites of these regions. Samples from an experimental smelting will also be studied. To study the iron market in Ariège, well dated objects of unknown origin from various archaeological sites in this area will be selected.
- Several analytical techniques will be coupled and used to characterize the samples on a macroscopic scale (ores and slag samples) and also on a microscopic scale (SI in the objects). In addition to ordinarily used methods, specific techniques will be employed to quantify the trace elements. We will develop a method especially focused on the analyses of the smaller SI.
- Due to the complexity of the high dimensional data set acquired, a multivariate statistical method has to be developed.

## Chapter II: Experimental methodologies. Analytical setups

The experimental methodologies adopted to examine the ancient samples either as powders for ore and slag samples or polished sections for iron objects are presented on Figure II.1.

### **ORES AND SLAGS MACROSCOPIC ANALYSES**

Archaeological ores and slags were analysed by macroscopic methods. Representative samples (i.e. about 80% of the initial slag or ore volume) were first crushed into powder in an agate shatter box before being sieved at 125  $\mu\text{m}$ . The study begins with the determination of the major element composition through Energy Dispersive Spectrometry coupled with a Scanning

Electron Microscope (EDS-SEM)<sup>20</sup>. Thus, compressed blocks were prepared from powders. All the surface of the pastilles were analysed and an average content was calculated.

This step is followed by the bulk trace element analyses. Two techniques enable this composition determination with specific low detection limits for each (Table II.1): Instrumental Neutron Activation Analyses (INAA) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS) at the Pierre Süe laboratory and also at ALS Chemex Laboratory (Vancouver). Aliquots of 120mg of the samples for INAA and 50mg for ICP-MS analyses are prepared to perform these measurements.

ICP-MS measurements at Pierre Süe laboratory were performed using a Thermo Electron X7 quadrupole spectrometer equipped with a concentric nebuliser (Thermo Fisher Scientific). The analytical method is just like the one developed in Desauty *et al.* (2008). For more details on ICP-MS analyses, see Desauty (2008) and Desauty *et al.* (2008). The relative error on results was estimated at 7%. Samples were prepared by acid decomposition in open vessels before ICP-MS analysis. Finding the correct procedure for the complete dissolution of the samples by chemical digestion is the most critical aspect of ICP-MS analysis. A combination of HNO<sub>3</sub> and HF is conventionally employed in the acid digestion of silicate matrix as done in Desauty *et al.* (2008). Nevertheless, it has been recommended that the use of HF, which is very corrosive and toxic, should be avoided for safety reasons. As a consequence, our provenance study has required the development of a new acid digestion procedure. In order to implement a simpler, less expensive and more safe sample dissolution procedure, we have substituted the HF-HClO<sub>4</sub> mixture by NH<sub>4</sub>F (HNO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + NH<sub>4</sub>F was used). By testing certified reference materials, it was found that the three-reagents digestion without HF and HClO<sub>4</sub> was very effective for the pretreatment of ICP-MS measurement. We have published the complete details of this procedure, which is recorded in the Appendix S (Mariat *et al.*, 2008).

The ICP-MS measurements performed by ALS Chemex laboratory<sup>21</sup> were regularly controlled by the comparison with results obtained by ICP-MS and INAA analyses at Pierre Süe laboratory (Figure II.2). The trace element composition by INAA was determined at Pierre Süe laboratory. All sample irradiations were carried out at the nuclear reactor Osiris of the Saclay CEA Centre (France) (Joron *et al.*, 1997). The determination of the element composition is followed by structural analysis for ore samples. XRD diagrams are registered on the powders to get global information on the nature of the present phases.

---

<sup>20</sup> An EDS system (IDEXFIX setup, SAMx company) coupled with a SEM (Cambridge Stereoscan 120). Measurements were performed at 15 kV accelerating voltage. Accuracy and precision have been determined on synthesised iron containing slag samples analysed by other methods, such as Electron Probe Micro Analysis (EPMA). In iron containing slag, a relative error of 2% is estimated for measurements of major elements, and of 10% for minor elements with concentrations lower than 1%, down to 0.5 wt% (detection limit). Elements lighter than oxygen could not be measured, a factor which has precluded the analysis of some iron carbonates present in ore samples.

<sup>21</sup> ME-MS61 and ME-MS81 protocols were used.

## **IRON OBJECTS MICROSCOPIC ANALYSES**

The metallic samples were prepared in cross-section to enable the observation of the metallic matrix and the inclusions. They are embedded in epoxy resin, cut in transverse sections and successively polished using SiC abrasive paper (grades 80–4000). First, metallographic etchings were done on the artefacts using Nital 4% to determine the carbon content in the metal.

Then, samples were examined by optical microscopy with an OLYMPUS optical microscope under reflected light. This allows distinguishing different zones of interest on the artefact, the different kinds of inclusions and possible welding lines.

### **The analysis of the major elements**

Major element compositions of slag inclusions have been measured with SEM-EDS. Experimental conditions were unchanged in comparison to ore and slag samples' analyses. As mentioned in the bibliographic synthesis, inclusions coming from adding during forging are not representative of the ore smelting stage. Moreover, a local concentration effect due to the size of the inclusions can be observed. As a consequent, this kind of inclusions was eliminated and slag inclusions characteristic of the ore chemical signature were selected. To do so, the procedure proposed by Dillmann & L'Héritier (2007) was followed. It can be assumed that the defects are caused by local concentration effects or by adding during forging, and that the remaining ones, showing a linear relationship between NRC, are representative of the smelting stage (Figure II.4). Altogether, about 50 inclusions were analysed per artefact in order to evidence a linear relationship between the different NRC and to take into account the two previous points. At last, the diagram proposed by Dillmann & L'Héritier (2007) to distinguish direct from indirect process was used (Figure II.5).

### **The analysis of the trace elements**

#### **Application of LA-ICP-MS**

Between 10 and 15 inclusions representative of the smelting stage are selected for trace element analyses. Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) was applied for the investigation of the majority of SI because of the possibility to quantify a significant number of trace elements with low detection limits with this method. It has largely proved its capabilities for the analysis of solid samples such as the inclusions in iron objects (Devos *et al.*, 2000; Coustures *et al.*, 2003; Desautly, 2008). These measurements were led in collaboration with the Centre Ernest Babelon (UMR5060 IRAMAT CNRS, Orléans) (Gratuze, 1999; Gratuze *et al.*, 2001). The analytical protocol developed is as follows: samples were ablated for 50 s, the repetition rate of the laser was 6Hz and the diameter of the ablation crater was about 80 µm. These experimental conditions have been defined to obtain optimal signal in a SI. The calculation procedure involves matrix-matched standards, used as external



standardization, Nist 610 and Nist 612 whose composition is known and close to the one of the inclusions. As the amount of removed material is not the same for each ablation, the signal obtained for each trace element for the different ablations has been compared to the one for the internal standard: the isotope  $^{29}\text{Si}$ . Thus, each SI analysed by LA-ICP-MS should have previously been measured with SEM-EDS in order to know the concentration in silicon. The details of the calculation procedure can be found in several papers (Gratuze, 1999; Gratuze *et al.*, 2001; Speakman and Neff, 2005). Precision is usually of 12 relative per cent for trace elements, but could reach 20 relative per cent for trace elements below ppm level. In the present study, 39 elements are considered for LA-ICP-MS determination (Table II.2).

#### **Application of confocal $\mu\text{XRF}$ under Synchrotron Radiation for the smallest SI (example of armour samples)**

Due to the extremely well-preserved condition of the armours, only tiny specimens (surface from 1 to 3 mm<sup>2</sup>) were taken on each armour (Figure II.8). Inclusions entrapped in the metal are all smaller than 30  $\mu\text{m}$ . Nevertheless, LA-ICP-MS only allows to analyse areas larger than one tenth of micrometers. Moreover, the crucial specificity required for the analysis of precious armour samples is the preservation of their integrity. LA-ICP-MS can be regarded as destructive for the armour samples because the quantity of matter sampled by the laser is not negligible compared with the entire sample. If LA-ICP-MS is sufficient to analyse large inclusions, this method can not be used for smaller SI sizes or on valuable samples that cannot be destroyed even locally. As a consequence, we have tested the possibility of performing non-destructive elemental micro-analysis on the SI in armour samples by means of the microscopic X-Ray Fluorescence analysis under Synchrotron Radiation (SR- $\mu\text{XRF}$ ). To control the penetration depth of the analysis, a confocal setup was also used (Figure II.9). Main experiments have been performed on the FLUO beamline at ANKA (Figure II.10).

Figure II.11 shows a photograph of the setup at FLUO. The beam has been focalized with a planar polymer CRL to a spot size of a few micrometers (7.5x2.8  $\mu\text{m}^2$ ). For our study, where the size of the SI is less than 20  $\mu\text{m}$  diameter, we chose the spatial resolution by using a CRL instead of having a high photon flux by using a polycapillary. The confocal setup was constructed by mounting a polycapillary-half lens (X-ray Optics System) in front of the fluorescence detector. The sample was translated through the beam by means of a sample holder with two rotational and 3 translational stages. Excitation energy of 22 keV was chosen in order to detect trace elements of interest with a high atomic number: in particular, Rb, Sr, Y, Zr, whilst maintaining an acceptable photon flux (Figure II.13). Thus, a 20  $\mu\text{m}$  foil of Cr was placed between the polycapillary in detection and the detector window in order to suppress iron fluorescence when necessary.

In confocal setup, XRF signal of only a specific microvolume cube within the investigated sample can reach the detector. This microvolume of analysis is defined by the overlap of the foci of both X-ray optics (see Figure II.14). The acceptance (depth resolution) ( $d_{\text{FWHM}}$ ) of the polycapillary optic depends on the detected energy (Beckhoff *et al.*, 2006; Janssens *et al.*,

2004). As a consequence, the dimensions of the microvolume formed vary according to the experiment and the detected energy and has to be therefore characterised. In order to experimentally determine the dimensions of this microvolume, thin foils were used. Thus,  $d_{FWHM}$  was measured by scanning foils through the analysis volume. Foils were moved through the beam in 5  $\mu\text{m}$  steps in the horizontal plane (axe  $z$  shown in Figure II.11). The obtained full-width-at-half-maximum (FWHM) of the X-ray intensity profiles shown in Figure II.15 is relative to the foil thickness  $e$  and  $d_{FWHM}$  according to Equation II.2. In our work, the depth resolution is estimated to range from 26  $\mu\text{m}$  to 30  $\mu\text{m}$  at 5.9 keV (Mn- $K\alpha$ ) and from 12  $\mu\text{m}$  to 17  $\mu\text{m}$  in the energy range 13-16 keV according to the setup alignment (Figure II.16).

Second, our experimental protocol is performed in 4 steps:

- (i) As the inclusions are all rich in Mn (~2-10%), each SI was first roughly located on the surface by performing elemental map of Mn. Nevertheless, when the 20  $\mu\text{m}$  Cr filter was used, the Cr was excited by the Fe present in the metallic matrix but also in the SI. In this case, when the SI was not so rich in Mn (<2%), the Cr- $K\beta$  overlapped the Mn- $K\alpha$ . It was therefore decided to plot the map from the intensities ratio  $(K\beta\text{Cr} + K\alpha\text{Mn})/K\alpha\text{Cr}$  map (Figure II.17).
- (ii) Then, each SI was scanned through the sampling volume in 5  $\mu\text{m}$  steps in depth (along the normal to the inclusion surface= $z$ -axis). The Mn intensity profiles plotted against depth permit to experimentally determine a position in depth for which the microvolume cube of analysis is situated within the SI. The penetration depth is so controlled. However, the obtained one-dimensional information may not be sufficient for the location of the position measurement.
- (iii) 3D information is required to study the inclusion composition for not arbitrarily position the microvolume cube within the inclusion being investigated. Elemental maps of Mn- $K\alpha$  (or  $K\beta\text{Cr} + K\alpha\text{Mn})/K\alpha\text{Cr}$ ) were so performed at various depths below the surface (Figure II.20).
- (iv) Finally, spectrum was acquired to detect elements of interest without probing the metallic matrix around the inclusion. The acquisition time for each spectrum was generally of about 3600 seconds because of a poor transmission due to the confocal set-up and the Cr filter.

To convert the spectral lines intensities into elemental concentrations, we developed a procedure using the internal standard manganese. The determination of the trace elemental contents was performed by using the dedicated software PyMCA, which permits to calculate element amounts in a known matrix analysed by XRF (Solé *et al.*, 2007). Since PyMCA is not dedicated to confocal XRF experiments, some changes have been added for the setup modelling in the PyMCA software. Figure II.21 highlights several striking differences between the experimental setup taking into account by PyMCA and the confocal setup used in reality. These differences led us to calibrate the method by defining a transmission coefficient

( $\text{Coef}_{\text{trans}}$ ) depending on the polycapillary transmission and the radiation volume within the sample.  $\text{Coef}_{\text{trans}}$  was calculated at different depths in the inclusion by means of reference samples: homogeneous glasses synthesised in our laboratory with the same Fe content than SI but also SI whose composition is known by LA-ICP-MS analyses (Figure II.22; Figure II.23). For the SI of unknown trace elements composition (Rb, Sr, Y, Zr), the concentrations determined with PyMCA can be corrected by the transmission coefficients previously calculated (Figure II.24).

Reference materials and some inclusions of three armour samples were investigated by both LA-ICP-MS<sup>22</sup> and confocal SR-XRF to verify the relevance of the protocol developed. The standard deviation for the four trace elements is <10% in most of the cases and <20% in all cases, except for one data (Figure II.25). Figure II.26 shows that the contents determined using the analytical protocol developed for confocal  $\mu$ XRF measurements are in good agreement with the contents obtained by LA-ICP-MS. This evidences that the analytical process is both reproducible and accurate. Such a result can be obtained only because reference materials are made of a similar matrix to the SI ones.

## **Chapter III: Description and characterisation of the corpus**

A reference corpus has been gathered to define the chemical signatures of the Ariège and Lombardy areas. A sample list is available in Appendix R.

### **THE ARIÈGE AREA**

In the Middle Ages, the geological ore source localization together with historical documents and traces of extractions, suggest the wide exploitation of the ores from particularly the Mont Rancié in the Vicdessos and from Château-Verdun in the Ariège valley (Verna, 2001). Thus, ore samples were mainly collected from the Mont Rancié, on the north-west side (Figure III.1). In addition to these samples, geological ores were also collected on the east-south-east side (R<sub>10</sub>, 2190hém, 2189goeth, Lerc2070). Any geological ores from Château-Verdun could have been analysed in this work. Nevertheless, the ores deposits of Mont-Rancié and Château-Verdun are provided by the same geological formation (Figure III.2). It may be supposed that the ores from these two deposits have a similar geochemistry. Not many medieval iron mines are known in the Couserans region except Riverenert site (Verna, 2001) and no geological ores

---

<sup>22</sup> Measurements performed at the L.M.T.G (Laboratoire des Mécanismes et Transferts en Géologie) in Toulouse, in collaboration with D.Béziat (UMR 5563 UR 154 CNRS Université Paul-Sabatier IRD Observatoire Midi-Pyrénées) and M.P.Coustures (TRACES, Unité Toulousaine d'Archéologie et d'Histoire).

have been found in this area. All these geological ores analysed have a particular chemical characteristic: a high manganese content ( $\sim 4\text{wt}\%$  on average) and a low value for phosphorus ( $< 0.7\text{ wt}\%$ ) (Figure III.3). Ores from the Mont-Rancié are mainly made up of carbonates, iron and manganese oxides and hydroxides. X-ray diffraction allowed the identification of the different ore-forming iron phases. The essential type is defined as a mix of goethite ( $\alpha\text{-FeOOH}$ ) and hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) (Table III.1). A significant quantity of calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) has been identified in ores containing a high content of Ca.

Four archaeological sites that provided evidence on the successive steps of the entire operating chain (ores, slags and products) were selected and sampled in Ariège. These sites are: Lercoul in the valley of Siguer, Riverenert within the Arize Massif, Savignac-les-Ormeaux in the south of Ariège and Castel-Minier in the Couserans.

### Castel-Minier archaeological site

Castel-Minier (Aulus-les-Bains) is situated in the Couserans (southeast western part of Ariège) in the immediate surroundings of the Vicdessos valley. A bed of argentiferous lead conducted to a significant silver-making activity in the Middle-Ages. Furthermore, research on the site revealed, in addition to the silver mining, an iron production area. The iron production was shown effective from the end of the 12th c. to the last quarter of the 16th c. as *terminus post quem*. Two slag heaps were located, one is associated to a castle, the other is not related to it (Figure III.5). Different types of samples (ores, slags but also iron materials) were selected in the areas of the iron-making disconnected from the castle. Figure III.6 (top) gives the major element composition of the ores sampled. Except for the CM2008/M1 sample, Fe is present to a significant level ( $>56\text{ wt}\%$ ). Moreover, manganese, which characterizes the ore's signature in Ariège is high ( $1.4 < \text{wt}\% < 10$ ). Figure III.6 (down) shows the trace element compositions of the ores plotted using a logarithmic scale. It underlines high contents of the following trace elements: Ti, Sr, Ba and Zn. Some of these ores are made up of goethite and hematite phases (CM06-2002/M1, CM06-2002/M2 and R<sub>6</sub>). For the others, a mix of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), maghemite ( $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) and hematite is present (Table III.2).

The composition of respectively major and trace elements for slags integrated to the corpus are given in Figure III.8. Slag samples are rich in Fe ( $\sim 38\text{ wt}\%$ ), Si ( $\sim 11\text{ wt}\%$ ) and Mn ( $\sim 9\text{ wt}\%$ ) and their trace element compositions are relatively homogeneous.

In addition to ore and slag samples, the chemical signature of the site of Castel-Minier was also determined with metallic products, linked to the production of the iron-making site. These products correspond to *gromps*, pieces from the bloom but also several semi-finished metallic products. After etching, metallographic observations show that the metallic products are made of steel alloys (Figure III.11 and Appendix P).

### **Lercoul archaeological site**

The Lercoul site is situated on the east-south-east side of the Mont Rancié. The site comprises a slag heap, containing about 60 tons of slag, dated from the 3rd century AD. Tapped and bottom slags were collected and analysed by the C.R.P.G (Centre de Recherches Pétrographiques et Géochimiques). Samples were thus already under powders. Some of them were analysed in this work. Results obtained on the major element compositions (Figure III.12; top) show that slags are rich in Fe (up to 52 wt%) except Lerc8. Contents of Si ( $7.5 < \text{wt}\% < 25$ ), Al ( $\sim 3 \text{ wt}\%$ ) and Mn ( $\sim 4 \text{ wt}\%$ ) are also relatively high in most of the samples. It appears that the trace element compositions are relatively homogeneous (Figure III.12; down).

### **Riverenert archaeological site**

The Riverenert archaeological site is located within the Arize Massif in the Couserans (see the map in Figure III.2). Archaeological studies showed that iron ores were worked on this site from the 1st c. AD to the 16th-17th centuries. Measurements were performed on six slag samples (Figure III.13). Figure III.14 gives the sample compositions. Results underline that slags are siliceous; Ca and K contents are lower than 3 wt%. Manganese presents a particularly high content (up to 10 wt%). Zr ( $\sim 82 \text{ ppm}$ ), Ba ( $\sim 400 \text{ ppm}$ ), V ( $\sim 90 \text{ ppm}$ ) and As ( $\sim 166 \text{ ppm}$ ) contents can reach values above 100 ppm.

### **Savignac-les-Ormeaux archaeological site**

Savignac-les-Ormeaux<sup>23</sup> was an iron-making centre in the early modern period (16th-18th c.) near Ax-les-Thermes in eastern Ariège. Three tapped slags were collected in slag heaps to characterize the Ariège chemical signature. Previous research suggests that supply of ore for the Savignac forge was the ore from the Mont Rancié (Grimbert, 2006). The composition analyses evidence the use of ore characterised by a high manganese content ( $\sim 6 \text{ wt}\%$ ) (Figure III.15).

### **Experimental smelting**

In order to analyse samples of slag and metallic products obtained from well known ore and smelting conditions, an experimental reduction was conducted in a bloomery furnace. The experiment (XP07) processed a geological ore found on the Mont-Rancié (XP07.min). Tapped slags as well as lining and charcoal were recovered and analysed. Table III.3 shows the sample list for the samples collected from the XP07 experiment. Results on the sample compositions will be present in Chapter IV.

---

<sup>23</sup> Grimbert, L. (2006) dir., Savignac-les-Ormeaux, un atelier sidérurgique moderne (XVI<sup>e</sup>-XVIII<sup>e</sup> s.) DFS, INRAP, 2005.

## **THE LOMBARDY AREA**

In order to determine the chemical signature of the Italian Alps, geological ores extracted from the Alpine valleys of Lombardy were collected. The selection of the geological ore samples covers the iron rich deposits from East to West in the Lombardy area. Valleys sampled are Valtorta (Carisole mine), Valmora (mines of Parisola and San Marco), the di Lupi valley (Valbondione), Scalve valley (archaeological site of Schilpario, mines near Schilpario, mines of Stendata and Gaffione), Val Camonica (the iron-making site of Val Gabbia II and mines of Piazzalunga) (Figure III.18).

Results on the major element analyses are relatively scattered (Figure III.19). The majority of ores contains contents in Fe above 40 wt% except for one ore from Gaffione mines (Gaf.2bis), ores from Piazzalunga and Ponte Val Gabbia (named TIZ in purple). Characteristically the sedimentary, iron ores of the southern Alpine chain are manganese-rich ( $1 < \text{wt}\% < 6$ ). All samples exhibit very low P values ( $< 0.5 \text{ wt}\%$ ). Figure III.20 shows the trace element composition of the different ore samples represented for each geographic area. Concentration profiles underline a relative homogeneity in trace element compositions. The main trace elements are Ti and Sr accompanied by Ba which is major in variable amounts. The Ba contents are unusually high for some iron ores (68628ppm for Triomen mines and 23489ppm for Gaffione-Spiazzo mines).

Ore and slag samples were also collected on two archaeological sites from different periods: Schilpario (valley of Scalve) and Ponte di Val Gabbia II (Val Gabbia). Several slag heaps could have been surveyed at Schilpario, hence the datation has been determined to range from the 2<sup>nd</sup> to the 7<sup>th</sup> centuries. Slags typical of the bloomery process, two archaeological ores and one iron object were analysed (Figure III.21). The archaeological site of Ponte di Val Gabbia II, near Bienno, is of the Lombard period (C. Cucini Tizzoni, 1999). Measurements were performed on slags of the bloomery process but also on two typical slags of the indirect process reduction stage (laitiers) (TIZ005, TIZ007)<sup>24</sup>. All these specimens were supplied by Vincent Serneels<sup>25</sup>. Chemical analyses of the corpus corresponding to the above archaeological sites are given in Figure III.22. They show high Mn values ( $> 5 \text{ wt}\%$ ) coupled with very low P amounts ( $\sim 0.5 \text{ wt}\%$ ).

## **OTHER IRON-MAKING AREAS**

This part concerns other iron-making areas that will be considered in this work because their iron ores all have high amounts of manganese: Andorra, the Montagne Noire and the

<sup>24</sup> Desaulty (2008) has shown that lithophile elements present in the iron ores pass completely into the laitiers. The composition of these samples is therefore characteristic of the chemical heritage of the used ore.

<sup>25</sup> C.Cucini Tizzoni (1999) *La miniera perduta. Cinque anni di ricerche archeometallurgiche nel territorio di Bienno.*:Bienno. p.114.

Dauphine. We aimed at characterizing their chemical signature in order to compare them with the one defining the Ariège area. In this way, some provenance hypotheses could be tested.

Previous studies enable to date the iron production activity in Andorra between the 17th c. and the 19th c. (Codina *et al.*, 2001a) which is not the period studied in this work (13th-15th centuries). Nevertheless, Andorra's chemical signature has been characterized to test the multivariate method that will be developed in Chapter IV.

Archaeological studies revealed that iron was mass produced in the Montagne Noire area, located in the southwest of the Massif-Central. During the Middle Ages, iron production is attested in the south (in the Minervois) and in the north (in the Monts de Lacaune) (Verna, 2000). The characterization of its chemical signature in this work will be based upon results published by Coustures *et al.* (2003).

Finally, as mentioned in the bibliographic synthesis, the Dauphine area could have supplied the construction iron used in the Popes' Palace of Avignon. Samples from the PalSid database was chosen to define the chemical signature of this iron-making area. They were collected from the archaeological site of la Pelouse, dated from the 17th century, for which the use of the bloomery process is attested (Bruno-Dupraz & Peyre, 1988).

#### **COMPARISON OF THE COMPOSITION OF SAMPLES FROM THE DIFFERENT IRON-MAKING AREAS**

To conclude, the trace element compositions of ores and slag samples from the different medieval areas (Ariège, Lombardy, Montagne Noire and Dauphine) are compared in Figure III.27. Results reveal that concentrations are more or less of the same order of magnitude. As a consequence, it seems it is not possible to distinguish the samples of a different origin considering only absolute amounts of trace elements. Nevertheless, some peculiarities can be evidenced as, for example, a higher Ba value in ores from Lombardy.

### **Chapter IV: Provenance compatibility with the Ariège and Lombardy areas. Development of a methodology based on a multivariate approach**

This chapter is divided into four major parts. The first one will describe the element behaviour during the bloomery process and the element selection that will characterize the chemical signature of the iron-making areas. The second will explain the specific raw data transformation proposed to apply the multivariate analysis. The third will be dedicated to the description of the chemical signatures defining the Ariège and Lombardy areas. The last one

will deal with the multivariate statistical method developed to determine the provenance of the iron artefacts of unknown origin.

### **SELECTION OF THE DISCRIMINANT ELEMENTS**

An experimental smelting (XP07) using ore from Mont Rancié was conducted (see Chapter III) for the element behaviour study. In addition to ore and slag samples, charcoal and lining samples were analysed (Figure IV.1 and Figure IV.2). Charcoal composition is characterized by high values of Ca, K for major elements and Ba, Rb, Sr, Zn for trace elements. Ti, Ba, Zr are trace elements present in relatively high levels in lining (above 100 ppm). In order to understand the element behaviour, the composition of the samples analysed (ore, slags, charcoal and lining) was normalised to the ore composition, which means their compositions were divided by the one of the ore (Desaulty, 2008). Results of this normalisation are plotted in Figure IV.3 using a logarithmic scale. From this plot, the enrichment factor of slag compared to the ore for each element can be defined (named  $E_{sc}^m$  in Figure IV.3). The most frequent enrichment factor defined as a modal enrichment factor can be determined (Figure IV.3, down). A majority of the elements have an enrichment factor close to the modal factor. They represent the elements not affected by any pollution and having the same partitioning coefficient between metal and slag. It may thus be assumed that the ratio of their contents should not change from the ore to the slag inclusions obtained from the smelting slag. Three other behaviours may be observed. First, some elements have been contaminated by charcoal and/or lining during the experiment (they display a significantly higher enrichment factor than the modal one). Then, elements such as Mn have been partitioned between slag and metal (they are enriched in the slag but enrichment is lower than the modal factor). Last elements, such as Co, W, As are depleted in the slag (enrichment factor is lower than 1). These elements could be volatile or siderophile elements. Table IV.1 gathers results obtained with several experimental bloomery smeltings among which XP07 results. Elements are summed up according to the four behaviours observed. Some elements have a varying behaviour, being for example not polluted in some cases but polluted in other cases (such as Al, Zr, Sr.). These elements can not be selected to trace the chemical signature. On the contrary, most of the studied elements have the same behaviour in all the experiments (always polluted, never polluted,...). Considering these results, it may be assumed that elements which always pass mainly into the slag during the smelting process and are never contaminated by lining or charcoal can be used to characterize a chemical signature (Table IV.2). A constant ratio of these elements is preserved from the ore to the slag for samples from XP07 experiment as shown in Figure IV.4.

As the polluting effects cannot be generalised and depend on the ore composition, the element values present in the ores from the Ariège and Lombardy areas have to be considered in a second stage. The composition of the ores from these two iron-makings are compared, in Figure IV.5 and in Figure IV.6, with the ones of charcoal and lining proposed in the literature



(Crew 2000; Serneels, 2002; Chauvel, 2006; Desaulty, 2008; Senn *et al.*, 2009). It may be noted that Mn contents in ores from Ariège and Lombardy are mostly higher than in contaminant compositions. This could suggest that Mn pollution can be surely neglected for samples produced in these iron-making areas. If this element cannot be considered in a ratio regarding its behaviour during the different steps of the reduction process<sup>26</sup>, manganese oxide value can be nevertheless used as a helpful marker for discriminating samples coming from iron-making areas using manganese rich-ores to the other ones. Ba is also present in significant quantities in ores from Lombardy, so that a majority has higher Ba values than in lining or charcoal. Thus, the polluting effect for this element should not be visible for samples from Lombardy. Ba may be a marker of the chemical signature of Lombard ores and will be used in specific cases.

Characterization of the chemical signatures of the Ariège and Lombardy areas, based on the previous elements selected, will be investigated further in the third part of the chapter, after establishing terminology of the raw data transformation in the next section.

## **RAW DATA TRANSFORMATION**

### **Log-ratio data**

As mentioned above, it may be assumed that all ratios of the elements (E1, E2 ...) selected passing completely into the slag without being contaminated by lining or charcoal during the smelting remain constant from the ore to the slags and thus, to slag inclusions. Some of these ratios will be well-correlated, others more dispersed because of a variability of ore composition from an iron-making area according to their formation conditions. In a general manner, this property is simply expressed

$$E1=aE2 \text{ where "a" is the elementary ratio non modified since the iron ores mining}$$

A first stage is to convert the data to logarithmic data. As a consequence, this transformation enables one to cancel out the dilution effect occurred in the slag during the smelting, so that analysis can only be based on the ratio value "a":

$$\text{Log}(E1) = \text{Log}(E2) + \text{Log}(a)$$

$$X = \text{Log} \left[ \frac{E1}{E2} \right] \quad (X=\text{Log} (a))$$

---

<sup>26</sup> It is not possible at this stage of the research to conclude about the Mn behaviour. Nevertheless, by analysing its content in SI and in metallic matrix, it is shown that this element does not have exactly the same behaviour as the other NRC. This point needs to be studied more in detail in the future in order to understand its behaviour better.

For a multivariate analysis, one element content  $E$  is compared with all the other contents. Each  $i$  sample is characterized by  $n$  elementary variables  $E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$ . Considering the content of element  $j$  for sample  $i$  is denoted by  $E_{ij}$ . The extrapolation of the logged data transformation to the  $n$  elements is based on

$$X_{ij} = \log \left[ \frac{E_{ij}}{G(E_i)} \right]$$

where  $G(E_i) = (E_{i1} E_{i2} \dots E_{in})^{1/n}$  is the geometric mean of the elementary variables for the sample  $i$ .

This can be expressed as

$$X_{ij} = \log(E_{ij}) - \frac{1}{n} * \sum_{k=1}^n \log(E_{ik})$$

In the following, we will base multivariate analysis on the log-ratio data named  $X_{ij}$ .

Relative errors of  $E_{ij}$  induce, with logged data transformation, absolute errors on obtained  $X_{ij}$ . If the  $E_{ij}$  values are higher than detection limits, error occurred on  $X_{ij}$  will not be significant. On the other hand, if they are within detection limits, relative errors affected on  $E_{ij}$  become significant, so that an absolute error affects the  $X_{ij}$  values.

### Quality of data

In practice, analytical methods applied in this work (ICP-MS, INAA, LA-ICP-MS) do not measure all the trace elements with the same precision or efficiency. Regarding these parameters, elements measured for routine by the three previous methods and selected for multivariate analysis are the following:

Cs. U. Th. Hf. La. Ce. Sm. Eu. Yb. Y. Nb. Nd

In chemical composition studies data may be missing because values are below the level of detection. Nevertheless, because of the log-ratio transformation, any concentration information can be omitted from analysis. To deal with this problem in our work, a value in detection limit will be estimated to the mid-level of the detection.

Finally, the influence, on the  $X_{ij}$  scattering, of the presence of elements in detection limit involved in the mean ( $G(E_i)$ ) calculation has been tested. Figure IV.7 shows the frequency distribution of the  $X_{ij}$  defining the Ariège area for three different calculations of the mean  $G(E_i)$ . Results illustrate that data are less scattered when only elements often above the limit of detection are included in the mean expression:

$$\log G(E_i) = \frac{1}{5} [\log(Y) + \log(La) + \log(Ce) + \log(Sm) + \log(Eu)]$$

From this, the elements included in the multivariate analysis are summed up in Table IV.4.

### **DESCRIPTION OF THE CHEMICAL SIGNATURES DEFINING IRON-MAKING AREAS**

In this part, we deal with the definition and the characterization of the chemical signature of the Ariège and Lombardy areas. The aim of the two following paragraphs is to study the influence of two parameters on the chemical signature, more precisely on the  $X_{ij}$  scattering, defining these iron production spaces:

- Ores, slags and objects from various archaeological sites of an iron-making area contribute to its chemical signature definition. These samples represent different stages of the operating chain. The type of the sample (ore slag or object) would influence the dispersion of the chemical signature.
- Different archaeological sites were consistently considered for each iron production space. One can examine the contribution of samples from different geographical localizations, inside the area, on the chemical signature.

The effects of these two previous factors on the  $X_{ij}$  scattering must be considered before attempting to conduct a provenance study. To define and explain the formation of the chemical signature, the hierarchical cluster analysis, as explained in Chapter I, seems to be an appropriate technique for identifying groups in a structure of data (Baxter, 1994; Shennan, 1997; Gordon, 1999). One advantage of this method with respect to the data defining the chemical signature of Lombardy is that it does not require a minimal density of data.

### **Influence of the sample type (place in the operating chain)**

The dendrogram produced by the hierarchical cluster analysis for data from Ariège is represented in Figure IV.11. A threshold from which groups can be identified is determined and illustrated on the figure. In this respect, six distinct chemical groups distinguish themselves (red n°1, orange n°3a, brown n°3b, purple and grey n°6b, blue n°6a and black n°5).

The main group (black n°5) is formed from ores, slags and objects, that is to say, samples from the different stages of the operating chain. The fact that the group is formed in the lower part of the dendrogram suggests that all included specimens are chemically similar. Thus, this group is homogeneous from a chemical point of view. As a consequence, it seems that the nature of the sample has no consequence on the variation of the chemical signature. Few elements are within the limit of detection for this group. Such observations can be made for the group n°3b (brown) made up of slags and ores.

The following groups, distinct from the two previous ones, cause variation in the data structure morphology. They are exclusively characterized by ore samples whose compositional analyses are reported in Table IV.5. For each group, several element contents are below the limit of detection in contrary to groups featuring a mixture of ores, slags and objects. Nearly all the measurements within the limit of detection are a feature of a specific element for the different groups. Therefore, this seems to be a characteristic of a particular type of ores. Nevertheless, when data is below limit of detection, their values are estimated. On log scale, the substitution of data below limit of detection can have a significant effect on the outcome of the analysis, so that the Euclidean distances in groups could be overestimated. As a consequence, variability observed within a group can be exaggerated with many data in limit of detection.

The dendrogram derived from data from Lombardy is shown in Figure IV.12. Results may be interpreted in the same way. If the main groups (brown n°7a, blue n°10b) are composed of samples representing different stages of the production, then nine distinct chemical groups of ores can be observable. The chemical variation of the signature is thus caused by these identifiable groups. The samples included inside each of them are characterized by element contents below the limit of detection (Table IV.6). Nevertheless, composition within a group displays strong similarities showing the same elements in limit of detection.

From the previous factors, the effect of the choice of samples type on the chemical signature evolution can be estimated:

- **1- Place of the sample in the operating chain:** specimens representing the different stages of production have been identified in homogeneous groups, from a chemical point of view, and for which few elements are below limit of detection. Thus, the place in the operating chain does not infer a variation of the chemical signature.
- **2- Influence of ores:** the dispersion of the chemical signature is mainly influenced by groups of ores. On the one hand, some of them do not contain elements below limit of detection. Because no slags from these ores are available, it can not make sense to remove these data from the analysis. On the other hand, other groups, constituting the majority, Euclidean distances in groups could be overestimated due to data substituted for elements present in limit of detection. Samples included in these groups are nevertheless aggregated according to specific chemical composition. Thus, it could be risky to exclude this data in statistical analysis since it may be informative and of interest for a chemical signature.
- **3-** In a general manner, it would make sense to remove these data from the analysis in order to get a better idea of the chemical signature scattering. However, involving the substituted data in the multivariate analysis is relevant in our work since they may represent the ore samples from which no slags are available. An additional reason is that few slags are available to define the chemical signature of Lombardy. This iron-making area is much characterized by ore samples. Data obtained on slag samples are not sufficient to characterize its chemical signature. In conclusion, as the substitution concerns a great

number of ore samples, we decide to conserve replacing data in the analysis to notably permit the characterization of the chemical signature of the Lombardy area.

### **Influence of the archaeological sites localization**

The aim now is to examine the influence of the geographical origin on the chemical signature of the samples. The previous dendrograms are now illustrated with colours indicating the archaeological origin of the samples.

The dendrogram from Ariège data is represented in Figure IV.13. The main homogeneous group, coloured in purple-pink, represents the samples from the Castel-Minier and Lercoul archaeological sites. As explained in Chapter III, the two aforementioned sites were supplied in ores by the Rancié mine located in the Vicdessos valley. The chemistry of this group is thus a direct reflection of the chemistry of the ores from the Mont Rancié. Moreover, slag samples collected from Savignac (yellow-orange) are not discriminated from the previous, therefore showing a similarity of the chemical signatures. This result suggests that the Savignac archaeological site was also supplied by the Rancié mine as expected by the archaeologists (Grimbert, 2006).

Slag samples collected from the Riverenert site, located in the Couserans valley, form a distinct group (green) most probably derived from a different chemical signature. This result will be an identification of slag especially formed with ores from Riverenert (in the Couserans valley). So, these slag samples contribute to the dispersion of the chemical signature of the Ariège area.

The dendrogram relative to the data from Lombardy is shown in Figure IV.14. In this area, only two archaeological sites were sampled (Schilpario and Val Gabbia II). Discrimination of two main groups is easily observed in the dendrogram (in purple and green). Samples included in the purple group are mainly slags and ores from Schilpario. The second is composed of slags from Val Gabbia II and also geological ores reduced on the site and coming from Piazzalunga. This distinction between both groups may be interpreted as a difference in their chemical signatures. As a consequence, within each of these groups can be identified a particular chemical heritage relative to samples from both valleys: Valle di Sclave and Val Gabbia.

In conclusion, considering samples from different archaeological sites supplied by various mines contributes to the scattering of the chemical signature of the Ariège and the Lombardy areas. It is thus possible to discern in detail chemistries reflective of varying ores within an iron production space.

## **METHODOLOGY BASED ON A MULTIVARIATE APPROACH**

The sample provenance can be examined from different points of view. In our work, the chemical signature of an object can be compared with the one of a single iron-production space, as it will be for the iron market's organisation study within the Ariège area. In addition, several iron production spaces can be considered simultaneously if various hypotheses of provenances are conceivable. This will be precisely the case for the study of the iron supplying in the monumental building of the Popes Palace in Avignon. As a consequence, this strategy suggests two approaches that will be described below.

As discussed in Chapter I, the Linear Discriminant Analysis (LDA) provides a means of efficiently discriminating groups of samples from various origins. This multivariate method will thus be applied for addressing the question of the provenance. Samples are classified according to their origin in such a way that samples from an iron-making area or SI of an object of unidentified origin are grouped into clusters. In this research, LDA is used primarily to demonstrate group separation graphically, so there is no need to invoke normality of data. Moreover, each  $X_{ij}$  involved in the expression of the geometric mean  $G(E_i)$  is a linear combination of the other  $X_{ij}$  of the mean. So, one element involved in this term must be excluded from the LDA analysis: the europium was arbitrarily chosen.

### **Compatibility with a provenance from Ariège**

Our approach consists in characterizing and quantifying the difference, on the discriminatory axis LD1, between the projections obtained with SI of objects from the iron-making area studied and from other areas.

In the following, the projection values on the LD1 axis for samples defining the Ariège area will be named  $\text{Proj}.X_{\text{ES,Ariège}}$  and those attributed to the object with an unknown origin  $\text{Proj}.X_{\text{OI}}$ . To investigate the compatibility between the chemical signatures, it is necessary to compare the  $\text{Proj}.X_{\text{ES,Ariège}}$  with the  $\text{Proj}.X_{\text{OI}}$ . Comparison is made between the frequency distribution of the  $\text{Proj}.X_{\text{ES,Ariège}}$  and the boxplot representation of  $\text{Proj}.X_{\text{OI}}$  on the LD1 axis. The boxplot is constructed from five values: the smallest value, the first quartile, the median, the third quartile, and the largest value. The two extreme values of the  $\text{Proj}.X_{\text{ES,Ariège}}$  on the LD1 axis represent the limit of the definition domain of the chemical signature of the Ariège area. Thus, because all the projections are generated consistently in a repeatable way on the LD1 axis, the calculation of both following distances may be especially useful when comparing the two classes of data on the discriminatory axis LD1 (Figure IV.16):

- 1/ distance between the median of the  $\text{Proj}.X_{\text{OI}}$  and the nearest extreme value of the  $\text{Proj}.X_{\text{ES,Ariège}}$ . This distance is named here “median distance”:  $\mathcal{D}_{\text{méd.}}$
- 2/ distance between the quartile of the  $\text{Proj}.X_{\text{OI}}$  and the nearest extreme value of the  $\text{Proj}.X_{\text{ES,Ariège}}$ . This distance is named here “quartile distance”:  $\mathcal{D}_{\text{quart.}}$

LDA analyses will be carried out separately, in a first stage, on iron artefact chemistries originally from the Ariège area and, in the second stage, from other areas.

(1) Figure IV.15 compares the  $\text{Proj.X}_{\text{OI}}$  and the  $\text{Proj.X}_{\text{ES.Ariège}}$  values on the LD1 axis for seven iron artefacts produced on the Castel-Minier production site and, thus, originally from the Ariège area. The values obtained for  $\mathcal{D}_{\text{quart.}}$  and  $\mathcal{D}_{\text{méd.}}$  are reported in Table IV.7. The first aim of two-group discriminant analysis is to identify the most significant separation between the two classes. As a consequence, even for an artefact produced with an ore from the Ariège area, the LDA can provide  $\text{Proj.X}_{\text{OI}}$  extracted from the domain of the  $\text{Proj.X}_{\text{ES.Ariège}}$  on the LD1 axis. Nevertheless, results also revealed that the distinction between the two classes of samples is not so important. In this respect, the  $\text{Proj.X}_{\text{OI}}$  domain is always close to the one of the  $\text{Proj.X}_{\text{ES.Ariège}}$ . The highest median and quartile distances estimated are respectively 0.27 and 0.01.

(2) Figure IV.17 and Table IV.9 summarize the results from LDA applied to artefacts not fabricated with ores from Ariège (Clé16, SCHmet1, Mimet, Loupelloiraine). In this case, the LDA analysis demonstrates clear separation between samples defining the area studied and the object from a different origin. Unlike the previous examples, the cluster of the iron object is now distinguished from the  $\text{Proj.X}_{\text{ES.Ariège}}$  domain by higher values of the median and quartile distances than the maximal values obtained with artefacts from the Ariège production space. Thus, the resulting minimal values for median and quartile distances are respectively estimated 1.16 and 0.92 in the case that iron artefacts are not originally from the Ariège area.

In conclusion, the significant difference in the median and quartile distance values shows the LDA's utility in discerning groups of samples from the Ariège area to those from other provenances. If the values of  $\mathcal{D}_{\text{méd.}}$  and  $\mathcal{D}_{\text{quart.}}$  are lower than respectively 0.27 and 0.01, then the artefact with an unidentified origin could be originally from the Ariège area. If they are higher than 1.16 and 0.92, then it is possible to exclude an origin from Ariège. These values correspond to the threshold values, experimentally determined with our data, of the median and quartile distances from which the compatibility with a provenance from Ariège can be tested. It is important to bear in mind that future studies will be needed to confirm the above figures obtained in this study.

### **Compatibility with a provenance from Lombardy**

A similar pattern was highlighted for the Lombardy area. A single object originally from the Lombardy area (SCHmet1) could be used to experimentally determine the threshold values allowing the delimitation of the domain which defines the compatibility with a Lombard origin. Results are represented in Figure IV.18. The quartile and median distance values found are respectively 0.19 and 0.37.

As shown in Figure IV.19 and Table IV.9, objects from a different provenance are discriminated by higher median and quartile distances on the LD1 axis than an object fabricated in the Lombardy area. Thus, the LDA provides, once again, a very different set of inferences. In this case, the minimal values for median and quartile distances are respectively estimated 2.75 and 2.60.

From the previous observations, it is possible to establish subtle domains from which the compatibility with a provenance can be tested. Each of them depends on the iron-making area studied.

### **Establishment of a provenance compatibility graph**

The threshold values of the median and quartile distances can delimit three particular domains of compatibility with a provenance from the Ariège and the Lombardy areas: compatible, undetermined and incompatible. These threshold values are listed in Table IV.10. From these values, a graph, which expresses the quartile distance according to the median distance of the objects' projections and the iron-making area's, permits one to underline the different compatibility domains of signature with the production area. The provenance compatibility graph established for the Ariège and Lombardy areas are shown in Figure IV.20 and Figure IV.21.

These graphs, which allow us to test a hypothesis of provenance, will be subsequently applied on the data for objects with an unidentified origin in Chapter V.

In addition to the three aforementioned domains of compatibility, the graphs also highlight other domains (in grey). The latter correspond to SI analyses where data is probably too dispersed in reference to measurement errors. Thus, a compatibility of provenance cannot be obtained with these domains since they represent an uncertainty compared with the measures. If these domains seem not to be plausible, it may be conceivable that median and quartile distances belong to them but are nevertheless close to the threshold values of other domains. This is why a fourth domain may be determined as probably compatible. For the latter, the quartile distance value is included in the domain defined as "compatible" whereas the median distance value is included in the domain defined as "undetermined".

From this, we look for four domains of compatibility with a provenance from Ariège or Lombardy that might indicate the provenance of objects with an unidentified origin:

1/ **Compatible domain:** in this case, the object of unidentified origin has a similar chemistry to the iron-making area one, such that the object could be derived from ores of the iron production space.



2/ **Incompatible domain**: similarly, distance values included in the domain will prove that the hypothesis of provenance evaluated is not possible for the object examined.

3/ **Undetermined domain**: this domain suggests that both inclusion and exclusion of the tested origin are possible.

4/ **Probably compatible domain**: for this domain, the artefact is assumed to probably come from the tested origin.

A direct comparison of two classes of data thanks to these two previous graphs is a means of evaluating provenance hypotheses.

### **Comparison between several iron-making areas**

The aim is then to examine the provenance of an artefact when various hypotheses of provenances are considered. In this case, more than two classes are taken into account in the LDA, so that more than one plot based on the discriminant functions may be obtained.

To test the methodology, the LDA has been conducted with data from four iron-making areas: Ariège, the Montagne Noire, Lombardy and the Dauphine. First, we propose to perform the LDA on three classes of data: the Ariège and the Montagne Noire areas, and the SI of four artefacts from Ariège (Figure IV.22). Results show that scores assigned to the iron-making areas are successfully discriminated on the plot based on the (LD1, LD2) axes whereas the SI scores of each artefact show some overlap with the ones of the Ariège. Thus, the LDA confirms that the slag inclusions are structured much the same way as the samples from Ariège. When a data grouping is added to the previous (assigned to the Lombard samples), graphical representations of the samples in LD space are shown in Figure IV.23 and Figure IV.24. In this case, four clusters of data are considered; three discriminant functions (LD1, LD2, LD3) are thus generated. In the plot based on the two first discriminant axes (LD1, LD2), the projections of the slag inclusions of the object overlap significantly with those of the samples defining the Ariège area. The same pattern is observed between the clusters assigned to the Ariège and the Montagne Noire areas. The LDA analysis suggests that the clusters of the artefacts studied and that of the Montagne Noire area are less visually discriminated from the one assigned to the Ariège area. The other graphical representations in plots (LD1, LD3) and (LD2, LD3) are not particularly graphically informative, since they do not produce separate groups. It is generally possible to show most of the chemical information using the first LD axes. Thus, in practice, this is unlikely to require the use of any more than the first two or three LD axes. As a consequence, it will be common in this work to present results in the form of a bivariate plot based on the first two functions (LD1, LD2). Nevertheless, when a visible rapprochement between clusters in the plots of the first LDs axes will be highlighted, it could be advised, in the second stage, to confirm these results by the other plots, especially in the case where more than four clusters are considered.

Moreover, this example illustrates the fact that it may become difficult to visually identify various provenances when the number of clusters considered in the LDA is high. In conclusion, in the case where more than two classes are taken into account (various provenances are consequently considered), a visual approach will allow us, firstly, to possibly favour a specific hypothesis of provenance origin among those examined. The latter will be then individually compared to the variables of the object of an unidentified origin.

Finally, to ensure the possibility in excluding a provenance hypothesis for an artefact, the LDA has been performed on clusters assigned to four iron-making areas (Ariège, Montagne Noire, Lombardy, Dauphine) and one artefact of a different origin. For illustration, two examples of LDA applied on two iron artefacts (LoupeXP, Mimet) are illustrated on the plot based on the first two discriminant functions in Figure IV.25. Clusters of artefacts can be successfully separated from the other four, which show some overlap. A single plot is sufficient to exclude a provenance hypothesis. Thus, in the following, when the cluster assigned to the artefact with an unidentified origin will be separated from the ones of the iron production spaces in the plot (LD1, LD2), it will be possible to exclude the tested provenance hypotheses.

In conclusion, the LDA provides an ideal means of evaluating a hypothesis of provenance for archaeological objects with an unidentified origin and will be built on a general methodology.

### **GENERAL METHODOLOGY**

From the models introduced above, we proposed a general methodology, reported in Figure IV.27, intended to study and identify the resource-use of an iron object.

First, the absolute contents of the major elements manganese and phosphorus can be used as a first filter since the different ore types of the iron-making areas of interest (Ariège, Lombardy, Montagne Noire, Dauphine, Andorra) are all characterized by a significant presence of manganese and by the absence of phosphorus (see Chapter III). Thus, an artefact containing inclusions with low MnO\* content or/and very high P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>\* content (more than about 4 wt%) could not come from the aforementioned iron production spaces.

In a second stage, the multidimensional strategy perfected for testing a provenance hypothesis as explained in the previous parts and summed up in Figure IV.27, will be applied on artefacts selected from the first filter. The proposed methodology begins by separating two approaches: when an object signature is compared to the one of a unique iron-making area, as for the study of the iron market organisation in Ariège, or when several hypotheses of provenance are estimated, as for the study of iron supplying in the monumental building of the Popes Palace situated at the borders of several iron-making areas. Both approaches will be respectively named **APPROACH n°1** and **APPROACH n°2** which are defined as follows:

**APPROACH n°1:** the chemical signature of an artefact is compared to the signature of a single iron-making area by performing LDA. The graph which underlines the different compatibility domains of signature with the same production area (compatible, probably compatible, undetermined and incompatible) subsequently allows to test the hypothesis of provenance. If the artefact could come from the considered area, the hierarchical cluster analysis can be thus invoked for eventually identifying the more probable valley sourcing within the iron production space. If the artefact origin is not compatible with the one of the area, it can be compared to samples assigned from other iron-making areas.

**APPROACH n°2:** in the case where more than two classes are taken into account (various provenances are consequently considered), a visual approach allows us, firstly, to favour a specific provenance in the graphs in LD space. The latter is then individually compared to the variables of the object with an unidentified origin.

This general model will be systematically used in the next chapter and applied to data of objects with unknown origin.

Nevertheless, this approach is incompatible with the study of armour samples supposed to be of Lombard origin because of the limited number of elements quantified in the SI. For the armour study, the manner in which these data will be processed and displayed will be thus separated from the previous methodology. Several filters will be applied. First, absolute trace element amounts quantified in slag inclusions will be compared to the ones in samples defining the Lombardy area in order to verify the compatibility of the SI composition with the Lombardy signature. Then, for SI analysed by confocal SR- $\mu$ XRF method, only the trace elements Sr and Y can be useful to distinguish areas due to the fact that they are probably not contaminated by lining or charcoal for ores from Lombardy (see Chapter IV). Thus, the ratio formed by the (Sr, Y) couple will be used to trace the chemical signature of the Lombardy area in the SI of these armour samples. For SI analysed by LA-ICP-MS, the quantified trace elements that are not contaminated will be selected to form couples and to determine their signatures. As such, the trace element Ba has proved to be of interest to characterize the chemical signature of the Lombardy area. This element could thus be used in a ratio of trace elements.

A result of such filters is that the hypothesis of a Lombard provenance for the armour samples could not be proved but only excluded in favourable cases.

## Chapter V: Provenance of iron materials. Historical and archaeological applications

The results obtained in the previous chapters (II, III, IV) make it possible to propose and develop a new multivariate analysis based methodology to determine or exclude a hypothesis of origin. It is now possible to apply it to iron artefacts with an unknown origin in order to answer the three historical and archaeological questions explained at the end of the bibliographic study, each requiring a specific study approach.

### STUDY OF THE IRON METALLURGICAL PRODUCTS' CIRCULATION OF A PRODUCTION SPACE: THE ARIÈGE AREA

#### **Selected corpus of samples**

During this study, we collected well-dated objects from four archaeological sites: the Montréal-de-Sos castle in the Vicdessos valley near the Mont-Rancié mine, the Castel-Minier production site in the Couserans area, and two other castles in the Couserans area : the Mirabat and the Sainte-Catherine castles. To underline the complexity and the dynamism of the iron marketing in the production area of Ariège, different types of objects were selected: nails, medieval projectiles, blades, etc..

The archaeological excavations carried out the Castel-Minier site allowed us to select 8 finished objects that are linked to the forge of the castle, the castle itself and also to the silver mine (a chisel). The origin of these objects can be thought of as unidentified because they are not directly related to the iron production area. Indeed, products of moulins are known from texts (massive products in the form of bar, plate or rough draught)<sup>27</sup> (Verna, 2001). The selected samples are not obviously compatible with this type of production. A description of these samples is given in Figure V.1.

On the Montréal-de-Sos site, numerous as well as various iron objects have been excavated. The selected corpus is diversified in order to study the provenance of different types of objects. It is therefore representative of the four functions identified on the site (Table V.1):

- Projectiles for armament or hunting,
- Frame nails,
- Horseshoe nails, equine iron linked to the horse equipment,
- Blades, an iron plate (Table V.1).

For the Mirabat and Sainte-Catherine castles situated in the Couserans area, a certain quantity of nails was excavated on both sites. In this respect, it was decided to collect only nails to

<sup>27</sup> *barra ferri rotunda, plata, merlaria, virgae ferrea, virgae platae, scapolones vomorum and ligonum.*

study their origin because one may suppose this type of objects often tended to be sold by the professionals of small metallurgical pieces (nailers, etc...) and bear witness to exchange contacts at forges or on markets. Moreover, in comparison with the objects from the Montréal-de-Sos castle, the study of a single type of objects enables in this case to observe a possible variety in the supply.

All of the evidence derived from excavation suggests that selected nails are dated from the end of the 13th c. to the 14th c (Tables V.2 and V.3).

### **Compatibility with a provenance from the Ariège area**

The chemical signature of the slag inclusions trapped in the objects previously described will be compared to that of the Ariège area by following the successive stages of the methodology based on the multivariate approach developed in Chapter IV..

As detailed in the previous chapter, a first filter using the absolute contents of the Mn and P major elements can be applied to test the hypothesis of provenance. Figure V.2 and Figure V.3 compare the MnO and P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> values measured in samples from the Ariège area to the weighted average MnO\* P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>\* contents in the slag inclusions of each artefact with an unidentified origin. It appears that a majority of objects have compatible amounts in these elements with that of the Ariège samples. Only the following artefacts: MdS n°29431 (Figure V.2) and MIR5 (Figure V.3) cannot come from this iron production area (too low MnO\* content for MdS n°29431 and too high P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>\* content for MIR5). Samples whose major element composition is compatible with the Ariège signature will now be studied by the trace element analysis according to the approach n°1 of the detailed procedure suggested in Chapter IV which is established in two steps.

In a first stage, the compatibility of the objects with a provenance from Ariège can be investigated in this way. For the set of the results of the discriminant analysis, the plots showing the distribution of the projections (group separation) on the first discriminant function (LD1) will be reported in Appendix F (F.1, F.2, F.3, F.4). In the following, we will outline, for each archaeological site, the values obtained for median and quartile distances measured between the objects' projections (Proj.X<sub>Oi</sub>) and the closest observation defining the iron-making area (Proj.X<sub>ES,Ariège</sub>).

#### Castel-Minier site :

Concerning objects found on the Castel-Minier site, the values for these distances are given in Table V.4 and illustrated in the abacus which underlines the different compatibility domains of the chemical signature with the Ariège production area (Figure V.4).

For specimens CM07-2044, CM05-2-36, CM05-2-59, CM05-2-54 and i10013, distances clearly belong to the domain of provenance compatibility defined as compatible with a provenance from Ariège. Given the definition of this specific domain, these objects may come from of local production. Regarding iron artefact CM05-2-34, the median and quartile

distances are slightly apart from the latter domain. They are included in the domain defined in chapter IV as probably compatible. It thus appears to be possible to suppose ores from Ariège as ore sources for this artefact. On the other hand, two of them, a nail (CM06-2002-1) and possibly a piece of equine iron (CM05-2-31), display quartile and median distances distant from the two previous domains. The fact that these distances are included in the domain defined as “incompatible” suggests that these objects appear to be of a different origin, imported in the Ariège area.

#### Montréal-de-Sos site :

The results obtained from the samples found on the Montréal-de-Sos castle are illustrated in Table V.5 and Figure V.6.

Three groups of samples are different from each other in the abacus. First, some of the specimens (MdS8844, MdS8858, MdS29336, MdS29522, and MdS29566), belonging to the “compatible” domain, can be related to ores from Ariège, while others (MdS29409, MdS29421 and MdS8889) exhibit distances that are included in the “undetermined” domain for which clear conclusion on their origin cannot be drawn. In this respect, for the latter, an origin from the Ariège area can neither be excluded, nor validated. Finally, for the three latest objects (MdS29591, MdS9297 and MdS29342), such provenance can be clearly ruled out.

#### Mirabat site :

Results of the Xij projections on the discriminant function LD1 for nails from the Mirabat castle are reported in Figure V.8 and in Table V.6.

From these results, it appears that four groups of samples are different from each other. First, some objects (MIR1, MIR3, MIR6, MIR8, MIR10 and MIR12) are distinguished by high distance values included in the domain defined as non compatible, so that they can not have been fabricated without any doubt in the Ariège iron-making area. The latter are split into two distinct fields discerned by different distance values that could testify of various origins. Then, a single nail (MIR7) could be originally from the Ariège area. Finally, since the distances assigned to the nails constituting the last group (MIR2, MIR9, and MIR11) are included in the undetermined domain, we assume that they could be either a product of Ariège ore, or of other iron-making areas. In fine, of the ten nails, four to the maximum were potentially produced using ore from the Ariège area.

#### Sainte-Catherine site :

Discriminant analysis results concerning the nail samples from the Sainte-Catherine castle are displayed in Table V.7. The median and quartile distance values separating the objects' projections on the discriminant axis LD1 to the closest projection defining the iron-making area (Figure V.9) argue that one of the three nails (Ste Cath n°4) would have been fabricated with ore from the Ariège area. For the other two, the high values of these distances permit to

definitively exclude such origin. Note, in addition, that these values between these nails are different, suggesting they may be related to distinct ores.

### **Comparison of the chemical signature with the ones of the Ariège valleys**

As shown in chapter IV, the hierarchical analysis permits to identify samples especially formed either with ores from Riverenert (the Couserans valley) or with ores from Mont Rancié. Thus, this analysis is here applied to objects identified as originally from Ariège with the intention of identifying a particular relation with one of these areas (Figure V.10). The chemical signatures assigned to the ore deposits of each of them are bordered in the resulting dendrogram.

The dendrogram shows that the chemical signatures measured on the slag inclusions of the objects from the Castel-Minier and Montréal-de-Sos archaeological sites are compatible with that of ore used in the Vicdessos valley rather than the Riverenert mine (Couserans). These observations confirm, in a predictable manner, the large hegemony of the Rancié mine for Ariège ore supplying of many iron metallurgical installations. On the other hand, the chemical heritage detected in the slag inclusions of nail MIR7 is more similar to the chemical signature of ore from the Riverenert mine. This result illustrates in this way that a basic supply for some ironwork sites in the Couserans area was probably guaranteed by the local ore deposits at Riverenert.

### **Provenance of the objects that do not come from the Ariège area**

Concerning samples with a chemical signature not compatible or of undetermined compatibility with a provenance from the Ariège area, other possible provenance hypotheses due to the high amount of manganese in their ore deposits can be investigated in this study. In the immediate surroundings and at some distance of the Ariège, ores from the Andorra and the Montagne Noire areas can be included as possible sources for these objects. Note that there is nevertheless no archaeological and historical evidence for an iron-smelting industry in Andorra before the 16th century. On the other hand, the historical sources indicate that iron produced in the South of the Montagne Noire, in the Minervois area, were provided in the haut Sabarthès area in Ariège during the Middle Ages (Verna, 2000). As a consequence, according to the approach n°1 of the procedure developed, a discriminant analysis will be performed on data defining the Ariège, the Andorra, the Montagne Noire areas and the objects with an unidentified origin (four classes of data are thus considered in the analysis).

The blades found on the Montréal-de-Sos site constitute a particular case of study. Specifically for this type of objects, a fifth provenance hypothesis can be tested since ores from Lombardy can be included as a possible source. Indeed, there is indication by textual sources for trade of knives from Parma in the haut Sabarthès during the Middle Ages, most probably through Lombard peddlers (Verna, 2001). In this case, five classes of data will be taken into account in

the discriminant analysis (Ariège, Montagne Noire, Andorra, Lombardy, and objects with an unidentified origin).

We propose to analyse the origin of these objects in three steps:

- **1.** First, iron artefacts for which no information on their origin (“undetermined” domain) has been retained will be examined.
- **2.** Then, artefacts for which the ores from Ariège as possible raw material could be rejected will be regarded.
- **3.** Finally, results obtained on the two blades will be presented.

**1-** For the first group, the resulting plots based on the first two discriminant functions (LD1, LD2) are shown in Figure V.11. On the one hand, the separation between the objects’ projections and the ones attributed to the Andorra (blue) and the Montagne Noire (green) areas seems to be large enough for chemical signatures of objects with an unidentified origin to be differentiated. Therefore, it can be concluded that a positive assignment to one of these both specific ore deposits is impossible.

On the other hand, results do not allow us to clearly distinguish scores of objects MIR11, MIR9 and MdS29421 from scores defining the Ariège area. In the same manner, projection representations in the plots based on the other discriminant axes (Appendix H) corroborate the conclusions drawn from the previous results. Nevertheless, projections linked to the artefacts of unidentified origin are not totally included in the domain defining the Ariège chemical signature. This means that, keeping to the methodology, clear conclusions cannot be drawn about their origin in this study. On the contrary, score groups assigned to the equine iron MdS29409 and the nail MIR2 display reasonable separation with the Ariège one, so that none of these artefacts was made with iron or steel coming from this area. It is therefore not possible in this work to identify where these ferrous materials were produced.

**2-** For the second group, results are reported in Figure V.12. The graphical representation in the plot (LD1, LD2) allows us to distinguish the chemical heritage detected in the slag inclusions of the iron artefacts from the genetic environments of the iron-making areas tested. A separation between two groups displayed on a single plot being sufficient to exclude an origin hypothesis, Figure V.12 suggests the incompatibility of chemistry between the artefacts of unidentified origin and the tested iron production areas. From these results, it appears that these artefacts were probably not produced in these regions, so we must look for iron production areas elsewhere, as will be discussed in Chapter VI.

**3-** Finally, concerning the blades (MdS9297 and MdS88), for the present results (Figure V.13) it is sufficient to note that the chemical signature of both samples are not exactly the same as the ones of the iron-making areas tested in this study. As a consequence, these samples would be originated from other iron production areas.



### **Construction iron in the St-Etienne collegiate church of Capestang**

Our aim is now to examine the origin of ferrous materials found outside the production area of Ariège, more than about a hundred kilometres. In the vicinity of Narbonne, at Capestang, the St-Etienne collegiate church was built in the beginning of the 14th century by the same architect as that of the Narbonne cathedral. The study of the iron materials used in the Church construction is thus a fair means of examining the possible presence of iron from the Ariège area around Narbonne. In this respect, it would be verified if iron produced in the County of Foix and transported to Narbonne could be used in the construction of the building.

The analysed samples, presented in Table V.8, were taken from the pinnacle pins of the church. Previous studies showed that pinnacles are subjected of several restorations during the centuries. It is thus possible that the pins buttressing them were not put in place during the initial construction but are rather the result of more recent restorations. So, it was verified, by applying the abacus proposed by Dillmann & L'Héritier (2007), if the iron studied comes from the direct process or from the finery (Figure V.14). Results show that the CAP2 sample was manufactured by the indirect process whereas the others were made by the bloomery process. Due to the fact that it has been shown that the ore chemical signature is removed from the final slag inclusions during the indirect process, the following study will only focus on the two artefacts CAP1 and CAP3. The weighted average composition in  $P_2O_5^*$  and  $MnO^*$  in the slag inclusions of both pins CAP1 and CAP3 are compared to the contents measured in samples from the Ariège area in Figure V.15. The results show that CAP1 inclusions have slightly higher  $P_2O_5^*$  amounts than the Ariège samples but not in sufficient amounts to exclude a provenance from this area<sup>28</sup>. The chemical signatures of both samples are thus compatible with the Ariège signature, and as a result the methodology based on the multivariate analysis can be applied.

Table V.9 gathers the median and quartile values obtained for the variable projections of the objects. They belong to the domain compatible with an origin from Ariège as Figure V.16 suggests it. It can thus be concluded that these construction irons can be derived from ores of the Ariège production space.

### **STUDY OF THE ORIGIN OF THE CONSTRUCTION IRONS USED IN THE MEDIEVAL BUILDING: THE POPES' PALACE IN AVIGNON**

#### **Selected corpus of samples**

At different places of the Popes' Palace of Avignon, ferrous reinforcements were evidenced by archaeological studies and prospecting. Some clamps used in the construction of the palace,

---

<sup>28</sup> Indeed, phosphorus can be added by the charcoal and moreover, a small part of this element passes in the metal during the smelting.

built in 1335, have been the subject of yearly studies conducted by Dillmann & Bernardi (2003). The authors observed that numerous samples have slag inclusions with a high manganese content, related to the use of a Mn-rich ore.

In order to characterize the iron supply sources in a quantitative way, it was decided to analyse samples representative of different construction sites of the new palace. The corpus of samples from the Popes Palace, dated from the 14th century, is thus composed of (Figure V.17 and Table V.10):

- Three pins from the Grand Promenoir, finished in 1351, and three others from the Conclave' Gallery, constructed in 1360.
- One clamp from the Trouillas tower, finished in 1347.
- Six clamps from different brackets (C, G, E) of the Latrines tower, interestingly built in a single year (1338).

### **Comparisons of the chemical signatures and provenance**

As described in Chapter I, various supply sources are obviously conceivable for construction iron of the palace, since there are many iron production spaces that have systematically provided the town of Avignon with iron. Some of these possible sources, like the Ariège, the Dauphine, the Lombardy and the Montagne Noire areas, will be tested in this research. Their chemical signatures will thus be compared with those of the selected samples.

The research conducted by Dillmann & L'Héritier (2007) observes that this medieval building was essentially reinforced with construction iron of the bloomery iron. It is thus conceivable to perform a provenance study and apply the developed procedure.

The major element concentrations measured within the slag inclusions of a majority of samples, except for both specimens from the clamp Eg7, reveal high manganese concentrations (Figure V.18) indicative of Mn-rich ores. The provenance hypotheses tested can thus be ruled out for samples from clamp Eg7. For the others, the phosphorus and manganese contents in the slag inclusions are relevant with concentrations defining the iron-making areas, so that these possible sources cannot be excluded. Thus, according now to the two-stage approach n°2, it is first suggested to apply the discriminant analysis to the different iron ore occurrences proposed as sources and the construction irons.

Nevertheless, a discriminant analysis will be carried out beforehand only on the construction irons in order to highlight possible various origins. Results represented in the plot based on the first two discriminant functions (LD1, LD2) (Figure V.19) show interestingly that iron from the Trouillas tower and the Conclave' Gallery seem to have very close ratios of trace elements in this graphical representation. The scores assigned to these construction irons are thus proposed to form a group n°1. Samples from the Grand Promenoir can be ruled out from this group n°1, therefore suggesting a different origin. Moreover, samples from this construction

site seem not to have similar chemical signatures between them, therefore forming two distinct groups (group n°2 and 4). Two different origins at least may coexist within this site of the palace as previously indicated by the  $\text{MnO}^*$  and  $\text{P}_2\text{O}_5^*$  contents. One of the samples collected in the Grand Promenoir, GP3.4, constitutes, with the majority of the clamps from the Latrine tower (with the exception of sample Se1), a group that exhibits related chemical signatures (group n°4). It nevertheless appears that the chemical signatures show a certain variation within this group. Regarding clamp Se1 (group n°3), a clear differentiation of ore source compared with the previous one is obvious. It is argued that this four group arrangement is the result of four different origins at the minimum detected in the slag inclusions of the construction irons: one group composed by the samples collected on the Trouillas tower and the Conclave' Gallery (group n°1), one of two samples from the Grand Promenoir (group n°2), one of the clamp from the Latrines tower Se1 (group n°3), and the last one composed of a single sample from the Grand Promenoir (GP3-4) and other clamps from the Latrines tower (group n°4). At this level of study, a diversity of origins is thus observed.

The previous conclusions drawn from the observation in the plot based on the first two discriminant functions (LD1, LD2) must then be corroborated by the graphical representations obtained in the plots based on the remaining functions. In this particular case, the graphical demonstration must be based on a lot of plots since the LDA provides numerous discriminant functions (11). Nevertheless, demonstration such as this can be assessed informally only by reference to the plots based on the first few discriminant functions because it can be expected to be possible to represent most of the separation present in the sample's variables with only the first functions.. On the contrary, as shown in Chapter IV, the plots based on the last discriminant functions tend to show a lot of overlap between groups.

From the results illustrated in Figure V.20, it can be concluded that the information provided from the other projection plots is consistent with previous results for many of the samples with the exception of Eg1 sample. For the latter, included in group n°4, the scores seem to be more separated from the others in the graphical representation (LD1, LD4). In conclusion, it may thus be assumed that artefacts within each group, with the exception of the Eg1 sample, have the same origin.

### **Group n°1**

About the four samples constituting group n°1, the graphical representations of the discriminant analysis in the plot based on the two first functions (LD1, LD2) is shown in Figure V.21. From these results, it appears that the scores assigned to the slag inclusions of construction irons can not be related to those of ores used in the Ariège, Lombardy and the Montagne Noire areas, so that there is no doubt that these specific ores as ore sources for the iron supply of the Trouillas tower and the Conclave' Gallery can be excluded.

On the other hand, the plot (LD1, LD2) shows that the artefact and the Dauphine scores are rather closely related. The plots based on the other discriminant axes (Appendix I) also display

a strong correlation between the two groups of scores, therefore corroborating this observation. Thus, according to the two-stage approach n°2 of the suggested procedure, our analyses only allow firstly to favour this hypothesis of origin among those examined.

In a second step, it is thus necessary to test this specific hypothesis of provenance by individually comparing the variables of the Dauphine samples with those of the slag inclusions of the construction irons. This analysis can not, however, be performed as part of this work, since the chemical signature of the Dauphine area is defined with few samples. As a consequence, based on the established protocol and in need of sufficient data, it is not possible to conclude on the origin of these construction irons.

### **Group n°2**

The results dealing with samples of group n°2 (Figure V.22) indicate that chemical signatures of both construction irons are completely incompatible with that of the iron-making areas tested in this research. This means that none of these artefacts were made with iron from these regions.

### **Group n°3**

The provenance compatibility abacus for Se1 is plotted in Figure V.23. Similar observations as the ones made for group n°2 can be suggested for this sample.

### **Group n°4**

On the other hand, the results obtained for the samples of group n°4 (Figure V.24 and Figure V.25), reveal that the signatures of the construction irons of group 4 are not comparable to those of the Montagne Noire, Lombardy and the Dauphine. It appears that these artefacts were not produced in these regions. On the contrary, the iron artefact scores are close to the domain defining the signature of Ariège. In the same way, no other projection plot allows to differentiate irons from this group of the samples defining the Ariège area (Appendix I). Therefore, this first stage of established methodology doesn't allow to exclude a production from Ariège for these samples. According to the approach n°2 of the protocol, we must compare, in a second step, their chemical signature in a more precise way by projection on the discriminant axis LD1. The values of the median and quartile distances resulting from this analysis are consigned in Table V.11 and are deferred in the graph of Figure V.26. For the three samples Ec2, Ec3 and Eg3, these values belong to the domain defined as compatible with a provenance from Ariège, which is inclined to show their chemical signatures correspond well with the Ariège one. We therefore suggest that these construction irons could be produced in the Ariège area. On the other hand, it is not possible to clearly account for the source of iron Eg1 insofar as its projections are in the domain of undetermined compatibility with an Ariège origin. Finally, the GP3-4 sample is located at the limit of the "incompatible" domain with an origin from Ariège. It thus seems possible to exclude such a provenance for this construction iron.

Thus, according to our methodology, three samples of the Latrines tower would come from Ariège basin. Such an origin for Eg1 is not excluded but we will not be able to confirm or invalidate such a hypothesis in this work. On the contrary, the GP3-4 sample does not seem to come from the Ariège area.

An assessment of these results will be proposed in Chapter VI.

### **VERIFICATION OF HYPOTHETICAL ORIGIN: ARMOURS SUPPOSED TO BE LOMBARD**

As developed in Chapter I, Lombardy was an important manufacture center for armour. This military material was then provided to all Western Europe.

The armours are not always signed with a manufacture mark by the craftsmen. Thus, for many artefacts, the attribution of a Milanese or Bresciane origin by the historians is only based on stylistic and technical studies. We will here confront some of the interpretations with the archaeometric approach and the analysis by the trace elements.

#### **The corpus of samples**

We have takings of armours entrusted for study by the Wallace Collection<sup>29</sup>. Most of these armours were the subject of stylistic studies consigned in the catalog of the museum (Mann, 1961). The whole of the information relating to these samples is summarized in Table V.12. These armours were all identified as Italian, except for the armet W.C A.153 for which a Spanish origin was rather proposed. However, for the latter, it is not excluded, according to some historians, that this armet was manufactured in Milan for the Spanish market. It thus appeared interesting to us to add this sample to the corpus of study.

#### **Selection of the slag inclusions from the reduction**

Armours are highly manufactured artefacts for which high quantities of additives were certainly used during forging. Indeed, the more the artefact is manufactured, the more a massive use of additives or a local concentration effect is probable. For this reason, it is essential to verify that at least a minority of inclusions in the armour samples are coming from the smelting stage.

According to the methodology proposed by Dillmann & L'Héritier (2007), SI composition of two NRC is plotted and fitted by a linear model passing through zero. The results (Figure V.27) show that a constant NRC ratio can be identified in the inclusion composition of the armour samples studied in this work. Considering these results, it appears that SI coming from the smelting stage is present in the armour samples. The trace elements present in these inclusions can thus be analysed for a provenance study.

---

<sup>29</sup> Samples entrusted by A. Williams (The Wallace Collection, Londres, Grande Bretagne).

## Results

Insofar as these armours are dated from the 15th to the 17th centuries, it is necessary to identify beforehand those which are obtained by the direct process. To this aim, we use the abacus proposed by Dillmann & L'Héritier (2007) allowing to distinguish the objects from the two ancient processes (Figure V.28, left). The results reveal that most armours belong to the bloomery process domain. It is thus possible to examine their chemical signature to discuss their origin. However, the W.C A.148 morion is situated in the unspecified domain. This part of armour could as much come from the direct process as the indirect one. We nevertheless decide to study its chemical signature. We must note, however, that the conclusions which could be drawn from the results will have to be considered with prudence.

In Figure V.28 (Right), the manganese and phosphorus oxide concentrations contained in the slag inclusions of armour samples are compared with those defining the Lombard area. We see that those are compatible, except for three armours W.C A.215 (too low MnO content), W.C A.153 and W.C A.148 (too high P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content). It seems possible to exclude a fabrication of these armours from the ores of the Lombard valleys studied in this work. These results would fit with the idea of the Spanish origin suggested by the historians for the armet W.C A.153. On the other hand, it calls into question the Lombard origin of morion W.C A.148 on the hypothesis that this one results from the bloomery process.

Now, let's confront these first observations with the results of the analysis in trace elements. On the seven armours compatible with the Lombard samples, two (W.C A.215 and W.C A.152) of them could not be the subject of such an analysis because of the insufficient size of their slag inclusions (< 6 µm). For the other armours, an assessment of the elements which could be quantified in slag inclusions, by LA-ICP-MS or by SR-µXRF in confocal geometry, is consigned in Table V.13.

Due to a lack of a sufficient number of trace elements detected, we know that the comparison between the armours signature and the one from Lombardy is carried out in two stages:

### 1. Confrontation of the absolute contents (Figure V.29):

For the majority of the elements, these contents are approximately compatible with those of the Lombard samples. Nevertheless, armour samples W.C A.144 and W.C A.143 seem to be characterized by rather high Yb, Hf and Th amounts. Nevertheless, a variation in concentrations can be related to variation of the reduction outputs during the smelting. Moreover, this result only concerns the analysis of very few slag inclusions. Consequently, for the Lombard source hypothesis, no armour can be excluded thanks only to the absolute contents filter of trace elements.

2. In a second stage, the signature comparison will be carried out in a specific way, adapted to the number of trace elements quantified by armour (see Chapter IV):

- When contents of the elements Rb, Sr, Y and Zr, only, could be determined, only the Sr/Y ratio will be observed
- When several trace elements have been quantified, we will compare several of their ratios. The possible ratios to form in this study are: Y/Yb, Nb/Hf, Nd/Y, Nb/Cs, Ba/Sr, Y/Sr, La/Yb, Y/La.

We will successively consider the results obtained for each armour by applying the comparison filters of the ratios.

○ **W.C A.180**

For this sample, only the values of the Sr/Y ratio can be compared with those of the Lombard samples (Figure V.30). W.C A.180 presents values of this ratio which are not significantly different from those from the Lombard area. This work will thus not permit to invalidate its Lombard origin.

○ **W.C A.73**

The yttrium contents for armour W.C A.73 could not be quantified because of a value within detection limit, which is about 10 ppm, with the use of SR- $\mu$ XRF for this element. The contents in the slag inclusion are thus lower than this value and the minimal value of Sr/Y ratio are thus higher than Sr/10. If we represent the possible minimal value of this ratio in Figure V.31 (light green line), we note that for the Y contents close to the detection limit although lower than this one, the Sr/Y ratio can be of the same order of magnitude as those observed in the Lombard samples (green zone) (Figure V.31). We thus can not exclude a Lombard origin for armour W.C A.73.

○ **W.C A.235**

For this sample, four trace elements ratios (Ba/Sr, Y/Sr, Nb/Cs, Y/La) can be considered. It appears, in Figure V.32, that the slag inclusion signatures of sample W.C A.235 belong to the domain defining the Lombard signature. Consequently, the manufacture of this armour made from a Lombard ore can not be denied.

○ **W.C A.144**

For armour W.C A.144, we note that for the Y/Yb ratio the signature of the armour is clearly different from the Lombard one (Figure V.33). Nevertheless, this differentiation is obtained with the data of a single slag inclusion, the only one for which the contents were not within the limit of detection, which means we have to be careful about the interpretation of the results. Complementary analyses, carried out on a bigger number of slag inclusions, would be necessary to confirm this tendency.

### ○ W.C A.143

For the slag inclusions of armour W.C A.143, among the ratios formed of non-polluted elements, Y/Yb and Nb/Hf do not belong to the domain representing the Lombard signature and are clearly different (Figure V.34). It would thus seem that we could exclude a Lombard origin for this armour. However, we note that only few values are available for each ratio (one to two analysed slag inclusions).

These results are corroborated for a large number of slag inclusions by those obtained with Ba/Sr ratio. This difference could however be due to strontium pollution during the elaboration of the armour's metal. It appears, however, that the armour's signature could not be compatible with the Lombard signature studied in this work. These observations bring into question the origin of this morion. The possibility we may have to exclude this armour from the Lombard area is new information and would deserve to be thoroughly examined by complementary analyses. The scarcity of armour's takings nevertheless constitutes an important obstacle with such a prospect.

## Chapter VI: Circulation and supply of iron materials. Report and prospects

In the previous chapter, we presented in detail the results obtained thanks to the methodology based on both the multivariate approach implemented in this work and those relating to the specific case of armours. We are now going to gather all these results and discuss them.

### THE CIRCULATION AND THE IRON MARKET'S ORGANISATION OF IRON PRODUCTS IN THE ARIÈGE AREA

#### **Diversity in the provenances**

Firstly we are going to focus on the information provided by the multivariate approach on the origin of the objects collected on the archeological sites of the haut Sabarthès and the Couserans. In Table VI.1 is erected a balance sheet of the provenance indexes of these objects gathered in previous Chapter.

By considering the Ariège area in its "global nature" and in a diachronic manner, at least 13 objects studied and taken from the sites in Ariège (out of 34) were made from metal coming from the *moulines* of this iron-making area. Among these irons, the majority (12 out of 13) comes from the iron ores of the Mont Rancié (valley of the Vicdessos). These observations seem to confirm the hegemony of the mine of Rancié during the medieval period for the ore supplies to the iron and steel installations, at least to a part of the haut Sabarthès and the



Couserans. Nevertheless, we can also see that an important amount of the objects does not come from the iron production zone. These results therefore show that, within a region of production of iron products, we can also find objects made from a non-local iron.

We can apply a more subtle reading of these results by examining the localization of the archeological sites in relation to the ore sources and their nature (castle, production site, etc.), but also on the one hand the type of objects and on the other hand the chronology.

### **The influence of the objects' typology, the location and the kind of archaeological sites**

#### **Consumption sites**

##### ***Typology of the objects***

For the site of Montréal-de-Sos, even if half of the objects studied, dating from the 13th and 14th centuries, were produced from iron ores of the valley of Vicdessos, probably from that of the Mont Rancié, the amount of iron coming from other regions must not be neglected. It amounts for precisely half of the objects under study. Thus, for five objects (projectile, nail, blades), it is certain that an elaboration from the ores of the basin of Vicdessos can be rejected. Other objects are of a possible but not confirmed origin from Ariège: a nail of a framework and a mule iron. Eventually, by taking into account at first only the factor of the typology of the objects, it seems that, for this site, whatever the type of object (nail, projectile, equine iron, knife), some of them are of origin from Ariège (5 out of 12) and others are not (5 out of 12). Thanks to the archaeometry, a combination of the supply sources on a site located in the Vicdessos thus emerges.

For the castles of Mirabat and Sainte-Catherine, only one type of object has been studied (nails dating from the 13th-14th centuries). Concerning the site of Mirabat, the results show that the majority of the nails analysed (8 out of 12) does not seem to come from neither from the Vicdessos nor from the Couserans. For the latter, provenance from the Montagne Noire or Andorra can also be rejected. Thus, only one nail presumably comes from the Ariège area (MIR7) and would have moreover been made from ores probably extracted from around the mine of Riverenert (Couserans). For the site of Sainte-Catherine, two nails out of three were not fabricated in Ariège. It is unfortunately impossible to determine where they come from in this research work. A single nail thus seems to be from Ariège in this part of the iron production space. We would have to analyse a much more significant number of nails to be able to bring to light the amount of objects coming from the production zone of Ariège on the site.

We have studied the homogeneity, from the point of view of their chemical signature, of nails that do not come from the Ariège and unearthed on these castles. Thanks to the discriminant analysis (Figure VI.1), it appears at first that the supply sources for the two castles were not

identical, their nails possessing distinctive chemical signatures on the plot (LD1, LD2). Several groups of signatures also differ for the nails of the castle of Mirabat. Moreover, we can assume that some of them could have the same origin. It is indeed possible to form two specific groups of objects, in the plot (LD1, LD2) for which the chemical signatures would be close to one another in each of them within the multivariate space (the pointed outline of the figure). This result is further confirmed by that of the projection in the first few discriminant plots (Figure VI.2). As a consequence, the possibility of a common provenance for the nails of these two groups must not be excluded.

The supply sources in iron for the framework nails from Mirabat are thus multiple, as demonstrated by the different chemical heritages detected in their slag inclusions. The nails come with the carpenter or are bought aside. Their origin can depend on that of the carpenter himself. The carpenters in charge of the construction or of the maintenance of the framework could have also provided for themselves from other sources. Moreover, we have shown that these differ from that of the castle of Sainte-Catherine.

Thanks to these results, a diversity of provenance is also put forward for one single type of object. Once more, a combination of the supply sources on these two consumption sites of the Ariège area is observed.

### *Site location*

The site of Montréal-de-Sos is located approximately five kilometers from the mine of Rancié. The results obtained in this work therefore confirm that the geographical situation of the castle of Montréal-de-Sos favors the buying of iron coming from the mine of Rancié. Nevertheless, the iron produced locally was not the only consumption. The site is also located in the vicinity of important steel areas, which also leaves us to suppose that they could supply in iron produced in these regions. The results seem to show that the proximity of the mine of Rancié and economical power go with one another. Moreover, the site benefits from a relatively easy to get to location, in the vicinity of the trade routes. Thus, the transport of iron products of diverse origins on these commercial routes can facilitate the presence of supplies exterior to the County of Foix on the site of Montréal-de-Sos.

The haut Sabarthès supplied by the mine of Rancié is thus not only a production space. It is as much a site of open-market where products from multiple origins circulate. The results obtained on the provenance of the artefacts under study in this work thus seem to illustrate the complexity of the iron market in the haut Sabarthès on an economical point of view.

As for the artefacts that were not fabricated in Ariège, we have been able to eliminate the production zones of the Montagne Noire and Andorra. We will have to focus mainly on the irons from the Minervois, which also combine places of extraction and of transformation of the iron. The Catalan iron, mainly produced on the sides of the Mont Canigou in haut Vallespir

and Conflent<sup>30</sup>, as well as the iron of the Mont-de-Lacaune are also two other hypotheses concerning their provenance.

The Mirabat castle is located in the east of the Couserans, in the haut Salat. It is further away of the production sites and not located in the Vicdessos. Contrary to the fortification of Montréal-de-Sos located in the Vicdessos, it is more difficult to attest of the presence of iron made from ores of Rancié for a site established in this zone of the Couserans. We have seen that the unique origin from Ariège put forward for the nails of Mirabat would therefore be the iron ores exploited at Riverenert (MIR7). There are only about fifteen kilometers in between the two sites. Several hypotheses can be made to further explain the previous observations:

**1-**In a first approach, these results can coherently illustrate the distance of the castle from the production sites supplied in ores from the Mont Rancié.

**2-**From a chronological point of view, it might therefore be possible that some nails under study here be dated from the period before of the agreement of the treaty., that is to say before the *moulines* of the valleys of Ercé and of Massat were supplied by the ores of Vicdessos. In this case, the small number of nails coming from Ariège can also restore the almost exclusive usage of iron ores from the mine of Rancié by the *moulines* of Vicdessos.

**3-**Finally, this result could also testify of an opening of the market in the region of the Couserans. Nevertheless, only one type of object (nail) has been here examined. We therefore have to extremely cautious regarding our conclusions.

Even if the Couserans is a sector isolated by passes, exchanges with the close-by sectors exist (Verna, 2001). The castle of Mirabat is located next to the high passes of the south side that communicated with the Pallars (Spain). The iron ore deposits of this region also having a high percentage of manganese, we therefore must not exclude the fact that certain nails could have been made from the iron of the Pallars.

The castle of Sainte-Catherine, also in the Couserans, is located in the Castillonais (west zone of the Couserans). Whereas only one nail seems to have been melted from an iron ore of on the mine of Rancié (Ste Cath n4), none of them are fabricated from ore of the mine of Riverenert. The castle of Sainte-Catherine is located on the borders of Ariège, near the Comminges in the west. The pass linking the valley to the haut Comminges has been a privileged communication route. In this region, the extraction and reduction activities are vouched for, especially in the Aspet, and the existence of *moulines* is mentioned (Verna, 2001). The site of Sainte-Catherine was also politically dependent on the County of the Comminges in the 13th-14th centuries (Lasnier, 2007). This political integration<sup>31</sup> could therefore also be an opening for exchanges both with the Comminges and the Gascogne. The fact that the nails could have come from this region is therefore a hypothesis that we have to verify.

---

<sup>30</sup> See Chapter I.

<sup>31</sup> Even if the latter is blurred because of the treaty organizing the exchange between iron ore from the valley of the Vicdessos and coal from the woods of the Couserans.

In fact, it seems that the majority of nails have an origin exterior to the Ariège area (Videssos, Couserans).

### **Production site**

The iron ore from the valley of Videssos, in the 14th century, supplied the *mouline* of Castel-Minier located in the Couserans (see Chapter IV). Out of the eight objects collected on the site (dating from the 14th and 15th centuries), a majority comes from ores of the valley of the Videssos.

In this precise case, the results give rise to an entirely different landscape compared to the other sites. We have seen that the geographical zone where the site is located is submitted to the tricky problem of the supply in iron ore, the Couserans not being able to provide for the needs in ore of its *moulines*. Since the treaty was signed in 1347-1348, the *mouline* of Castel-Minier has been supplied with ore from the Rancié. This ore does not come out freely from the valley of the Videssos but is the result of a controlled distribution and therefore of a withholding policy. The production of the *mouline* of Castel-Minier is entirely dependent on this supply. The results obtained here are thus the reflection of the political control of the supply in iron ore and not that of a market.

This study seems therefore to show that the men of the castle, notably, forged and used metal produced in the vicinity. The presence of the neighbouring *mouline* directly influences the supplies in iron, which was not the case for any of the consumption sites previously examined. To this, we have to add the fact that the site is located at the bottom of the valley, a fact which makes the presence of exterior supplies much more rare at Castel-Minier than their could have been at Montréal-de-Sos, castle that by the way is itself located in the vicinity of the *moulines* of the valley of the Videssos. The two objects that were not made out of iron ore from the Mont Rancié are but an exception here. On the location of Castel-Minier, whatever the type of artefact, nail, ring, but also a chisel found in the silver mines of the site, the object is manufactured from iron of the *mouline*.

*In fine*, two aspects can be emphasized:

- The controlled exchanges between the coal of the Couserans and the iron ore of the Videssos valley in the light of the treaty for this part of the Couserans.
- The geographical isolation of the site of Castel-Minier: the men of the castle only forged the iron from the *mouline*.

### **A provenance from Ariège for some construction irons present in the St-Etienne collegiate church of Capeatang**

We have considered the presence of iron from Foix in the vicinity of Narbonne at Capeatang. In Table VI.2, we have listed the provenance results obtained in the previous Chapter on the

construction irons obtained thanks to the bloomery process of the Saint-Etienne collegiate church of Capestang.

The construction irons CAP1 and CAP3 being made from the bloomery process, it is possible to study their origin. These irons seem to have been produced from an iron ore from Ariège, probably that of the Vicdessos. It is therefore possible to demonstrate the presence of iron from Foix in the construction of the collegiate church. At first, this result would come and confirm that the town of Narbonne was able to receive iron produced in the Vicdessos from the County of Foix. The fact that we also find some at Capestang is an even more interesting result as its presence is not registered in the textual sources. In the next paragraph, the quality of this product (iron or steel) will be discussed.

### **Synthesis of the trade routes**

All previous data enable to us to restore some circulation routes, in the Couserans and the Vicdessos, used by the iron ore from the mine of Rancié and the iron products. We have seen that the results obtained on the provenance of the objects under study differ in function of the site. The Figure VI.3 summarizes the provenance of the objects under study, and more largely, the major roads of circulation put forward in this work. We confront them to the contribution of the textual sources.

Note that we have made the two periods coexist, 13th-14th and 14th-15th centuries, on the map. The dates are therefore specified for each circulation routes. Circular diagrams are here to help visualize the provenance of the objects for each archeological site. For the latter, the figures represent the number of artefacts associated to each category of provenance.

To finish, based on the observations made in this part as well as those made in Chapter IV, the Figure VI.4 presents other hypotheses of provenance suggested for the objects discovered on the archeological sites of the Vicdessos and the Couserans and that are not of an origin from Ariège.

### **Nature of the iron matrix**

Up to now, we have not yet considered the nature of the material. Yet, we know that some authors have emphasized the production of particularly carburized alloys in Ariège probably linked to the use of an iron ore rich in manganese. It therefore appears interesting to put in relation both the composition of iron alloys under study in this work and their origin. We offer to examine the information brought by the metallographic analysis for the objects collected on the sites in Ariège<sup>32</sup> and the construction irons of the St-Etienne collegiate church. It appeared to us as being of interest to consider the objects whose function does not require a particular

---

<sup>32</sup> The artefacts of the site of Montréal-de-Sos have not undergone a metallographic study. They have therefore not dealt with in this part of the work.

carburization *a priori*. We have thus been careful to avoid all objects (or part of the object) whose function requires to be carburized.

The selected objects are often heterogeneous from the point of view of the carbon distribution. In order to express a degree of carburization, we have used the metallographic typology coined by Pagès (2009) that takes into account the proportion of the different types of alloy to the total surface<sup>33</sup>. This typology takes two parameters into account, the proportion of the carburized surface and the contents in weighted average carbon. The results are represented in Figure VI.6. The reader will find, in Appendix P, the detailed metallographic study of each of these objects. The areas of the four classes suggested by Pagès figure on the graph: ferritic, heterogeneous, composite steel and steel. We can observe that, for more than a third of the objects, the metal ranks in the “ferritic” category. A major point to note is that only one object of an origin from Ariège can be ranked in this category. Then, the nature of the metal of three other objects, coming or not from Ariège is ranked in the category of the “heterogeneous” alloys. Finally, the last two types of iron alloys, composite steel and steel, are formed by half of the analyzed samples. In these two last classes of iron alloys, we mainly find objects made of iron from Ariège. In order to illustrate these observations, we have listed in a histogram (stacked) the objects in function of their origin (“Ariège”, “Others”) and of the different classes of alloys. The objects, which have a ferritic tendency (“ferritic” and “heterogeneous” classes), have been put together as well as those who have a steel tendency (“composite steel” and “steel” classes) (Figure VI.7).

It is possible to note that the objects that have a ferritic tendency in majority (9 samples out of 12 in total) have not been made from iron produced in Ariège. On the contrary, the most important amount of the objects that has a steel tendency comes from the Ariège area (7 out of 10 in total). The analytic corpus is of course not sufficient to draw general conclusions, but at this level of observation, we can see that a significant tendency stands aside. The artefacts fabricated in Ariège are made from rather steel metal in comparison to those which do not come from Ariège. We can link these observations to those of historical sources that indicate that the iron produced in the *moulines* located in Ariège is designed as a heterogeneous metal (*merlaria*) comprising irons and steels resulting from different degrees of carburization inside the furnace (Verna, 2001). We would therefore find in these results, the specificity of the iron produced in Ariège<sup>34</sup>.

### **THE IRON SUPPLYING IN THE CONSTRUCTION SITES OF THE POPES PALACE OF AVIGNON**

In this part, the problematic of provenance deals with the supply in iron of the Popes' Palace of Avignon. This monument lends itself to this study as it is located in the area of common spread of the iron-making areas of interest. The data collected in the Chapter IV enable us to give a

<sup>33</sup> Note that this typology is initially used for a classification of semi-finished products from the bloomery metallurgy. See Pagès (2009), p.208-209.

<sup>34</sup> On that matter, note that for the production of the *mouline* of Castel-Minier, we are in the presence of a steel process (See Chapter III).

few answers as concern their origin. The results obtained on the steels of four building sites of the new palace (Conclave Gallery, Trouillas tower, Grand Promenoir and Latrines tower) are listed in the Table VI.4.

The bars used in the Conclave Gallery and in the Trouillas tower seem to have the same supply sources (Provenance 1). This report is interesting because the dates of construction of both the Trouillas tower (finished in 1347) and the Conclave Gallery (built in 1360) are not contemporaries. We have therefore confirmed the fact that the supply regions can vary in function of the different construction campaigns of a building<sup>35</sup>. The irons from the Grand Promenoir form two other groups deriving from the use of distinct iron ores (Provenance 2 and 3). The iron from Foix is said to have been used for the Latrines tower to carve some of clamps reinforcing the corbel C (Ec2 and Ec3) and one of the clamp coming from the corbel G (Eg3). For the latter (corbel G), a third clamp could also come from the County of Foix, nevertheless this origin remains uncertain, whereas that of the clamp Eg7 differs from the previous ones as its inclusions do not contain manganese. Finally, the only clamp of the corpus coming from the south of the Latrines tower (Se1) was created from an iron different to that of the other iron materials of the same building site. Note here that the Latrines tower was built in a single year (1338) and that, even in such a short amount of time, our work further demonstrates that iron of various origins supplied the building site.

In conclusion, we can say that, at the minimum, six provenances can be distinguished for four building sites of the new palace. Moreover, on a same building site (either Latrines tower, or Grand Promenoir), various iron origins are testified. These results would tend to confirm that the apostolic Chamber got from the “*maître des ferrures*”, the exclusive supplier of the palace, productions of various origins and therefore that the latter bought iron from different provenances to urban sellers or directly from the producer. We now have to try and explain the reasons of his choices (economical or political?).

None of these iron artefacts are said to be of Lombard origin or from the Montagne Noire. On the contrary, this work underlines the presence of iron coming from other iron production areas using manganese-rich ores, presumably the haut Sabarthès and hypothetically the Dauphine:

**1-** For the construction iron of Trouillas tower and the Conclave Gallery, the origin that is privileged among those that were tested in the course of this work, is that of the Dauphine. The latter however still needs to be confirmed and it is not excluded that another area of production containing manganese-rich ore not studied here is at the origin of the metal of these materials. It will therefore be essential to undertake further analytic works on other samples of the steel zone of the Dauphine in order to characterize as precisely as possible its chemical signature.

---

<sup>35</sup> On that matter, look back at the works of M. L'Héritier on the use of iron in the monumental construction (L'Héritier *et al*, 2007).

We will therefore have the ability to validate, or not, this area of production as being one of the possible supply sources in iron of the Popes Palace in Avignon in the 14th century.

2- The origin of the pins of the Grand Promenoir (Provenances 2 and 3) remains more mysterious as it has not been possible to establish a link between them and a specific origin. The inquiry to determine their provenance remains therefore open. The samples of this part of the palace differ from the other irons in terms of their quality, being mainly made of steel with few residual slag inclusions for the samples GP3 and GP3.2. Note that the sample GP3.4 is also made of steel but the amount of the residual slag inclusions is higher. The quality of these materials is therefore not comparable to that observed for the irons of provenance 1<sup>36</sup>, statement which conforms itself to the fact that they have a distinctive origin. The pins of the Grand Promenoir might have required specific quality material as it was submitted to specific constraints, especially during the construction on the Grand Chapel adjacent. By doing so, their origin being distinct from that of the irons used in the other parts of the palace could be the consequence of a will to use a material with higher mechanical qualities.

3- Finally, the results of this research work put into light the fact that the supplies for the archeological elements of the Latrines tower, built in 1338, are various and that one of them seems to be the iron from Foix. This result is further important as we do not find any written mention of the presence of iron from Foix in Avignon. However, we do have the proof, thanks to texts, that some iron from Foix was used in the Tour du Lion in Arles, located next to Avignon<sup>37</sup> (Verna, 2001).

In Avignon, the steel markets coming from other regions are in competition with one another. The master builders therefore had a large choice of iron products supplies and always managed to get the iron in the constructions. In order to grasp the importance of the iron from Foix supply for this part of the palace, some clamps reinforcing other brackets of the tower have to be examined.

We intend to summarize all the results concerning the supply in iron of the building sites of the Popes' Palace in Figure VI.8.

### **THE ARMOUR COMPATIBILITY WITH A LOMBARD ORIGIN**

In a third move and parallel to the study of the commerce of iron metallurgical products from the Ariège area, we have tried to verify the hypothesis of a Lombard origin for the pieces of armours exhibited in the Wallace Collection. For these samples, it was possible to partly verify the compatibility of the chemical signatures detected in the slag inclusions of the armours with that of the Lombardy thanks to the help of a selection of ratios of elements. In Table VI.5, are listed the different compatibility or incompatibility clues of a Lombard origin for the samples studied.

<sup>36</sup> See the metallographic study done by Dillmann & Bernadi (2003) for these samples.

<sup>37</sup> The iron from Foix was used in the refectory works of the Tour du Lion in 1486.



Regarding these results, certain provenances from Lombardy can be questioned. However, as only a small amount of inclusions (and elements) have been studied for each sample, we have to be extremely cautious as regards our interpretations on the provenances of these pieces of armours. Indeed:

- We have seen that the sample W.C A.148 could come from both the bloomery and indirect process.
- For the armour W.C A.125, analysed only by major elements, the contents in manganese oxides in the slag inclusions are detectable ( $\sim 0.5\%_{\text{wt}} \text{MnO}^*$ ) but inferior to those of the ores and slag samples from Lombardy. A study in trace elements would however be necessary to definitely reject the possibility of a Lombard origin.
- For the “Spanish” morion W.C A.144, the analysis of the trace elements could enable us to reject a Lombard provenance. However, this result only concerns results obtained from a single slag inclusion, which is more than insufficient to conclude definitively.
- For the “Spanish” morion W.C A.143, the analysis in trace elements also enables us to question its Lombard origin.

Nevertheless, the fact that these armours might not be fabricated from Lombard ores can be explained easily enough. Indeed, the armours under study could have been sold under the etiquette of a false Italian provenance, as the latter was a pledge of quality. The “Spanish” morions could have thus been counterfeits put on the market by the rival centers.

## **BILAN AND PROSPECTS: CONTRIBUTION TO THE PROVENANCE STUDIES**

### **Methodology based in the multivariate analysis**

One of the objectives of this thesis work was to establish a methodology capable of dealing with a great number of data thus contributing to the methodological development in provenance studies. The development of this new approach is in itself one of the important results of this work. It imposes:

- That a significant number of elements (major, minor and trace) be considered. This requires that it is possible to establish an adapted analytic approach, enabling the quantification of an important number of trace elements.
- That only the lithophiles and non-polluted elements (major, minor and trace) be used.
- That, during the comparison of several iron-making areas, a common base of elements be selected, which brings us not to take into account the chemical specificities of each of these regions.
- That the threshold contents or *a minima* the values of the ratios of elements be comparable from one analytical technique to another.

- To consider the problems linked to the limits of detection.

Moreover, this method requires two preliminary studies:

- processing of the elementary data<sup>38</sup> in order to look for the most efficient expression of the  $X_{ij}$  to characterize the signature of the iron production spaces (Chapter IV),
- definition of the conditions of the provenance compatibility with the iron production spaces (Chapter IV).

We have established a practical methodology that has the advantage of being able to describe a great number of data. Once the conditions of the provenance compatibility with the iron-making areas characterized, this multivariate analysis approach turns out to be operational, efficient and quick to deal with the data and observe the reactions.

For the future studies on the provenance of iron artefacts, it would be interesting to continue this multivariate approach by trying:

- to optimize the discrimination between signatures from the different areas. This result can be obtained thanks to the help of a procedure of selection of the elementary variables.
- to characterize the errors associated to the  $X_{ij}$  that present several elements within the limit of detection. The expanse of the chemical signatures' domain in the multivariate space would therefore be better characterized.

An abacus, which expresses the quartile distance in function of the median distance, was established to enable us to test a provenance hypothesis. We thus have to underline the fact that the abacus relies on threshold values based on the totality of the measures used in this work. In future studies, it will therefore be essential to provide the abacus with values of quartile and median distances obtained thanks to provenance tests done on objects whose provenance is known by the archeology.

### **Analytical methodology**

The analytical approach used relies on the synergy of the methods enabling us to obtain the maximum of information on the elementary composition of the macroscopic samples (iron ores, slags) and of the microscopic slag inclusions trapped in the metal of the objects. The determination of the contents of the trace elements is the trickiest analysis to undertake. The ICP-MS by laser ablation is an accessible means, very much adapted to the analysis of a majority of the slag inclusions. However, this method is not sufficient enough for the analysis of the smaller ones of those. It is the reason why we have used the X-ray microfluorescence

---

<sup>38</sup> Notably a research of the elements that have no contents in limit of detection, for the common denominator in the expression  $X_{ij}$ .

experiments in confocal geometry under synchrotron radiation and implemented a work methodology adapted to the study of pieces of armours. Nevertheless, the number of non-polluted lithophile trace elements detected is however not sufficient to enable us to confirm an origin, and even less, to apply our methodology based on the multivariate approach. It would therefore be convenient to test other analytical methods, enabling the quantification of a more significant number of trace elements in a manganese-rich matrix, with a beam of a size inferior to 30 micrometers:

- The Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), enabling it to reach a beam of around 5 micrometers, can be used for this purpose.
- The analysis by wavelength dispersive XRF system (XRF-WDS) under synchrotron radiation is also an approach which would be worth analyzing.

## CONCLUSION

The thesis had two main objectives. Firstly, the research work was aimed at conducting a provenance study of iron-based objects focused on the Middle Ages and concerning a geographical area including the South of France and the Lombardy. We took a close interest in the circulation and the diffusion of objects coming from specific processes linked to the use of manganese-rich ores. We drew three historical and archaeological questions for which a specific study approach was adapted:

- The study of iron-made products in the production area of Ariège, but also nearby, in order to contribute to the understanding of the iron market organisation in Ariège;
- The study of iron supplying in the building of the Popes Palace situated at the borders of several iron-making areas, which include Lombardy and Ariège;
- The verification of the Lombard origin accredited to pieces of armour supposed to be Lombard by stylistic studies.

To treat these historical questions, it was necessary to develop a new methodology combining the trace element analysis to a multivariate analysis approach and capable to treat a substantial amount of acquired analytical data.



In order to reach our objectives, we first had to set up a corpus representative of the chemical signatures of the Ariège and Lombard iron-making areas. It was composed of both archaeological and geological samples, and slags, and of semi-finished products from different archaeological sites of these production areas. The obtained samples from an experimental reconstitution were attached to the corpus of Ariège.

Subsequently, our work consisted in setting up a multi-technical analytical approach (analyses of major elements and elements present as traces) and multi-scale analyses (macroscopic and microscopic analysis), which allowed us to determine the composition of all the samples. For this reason, in addition to the usual method of analysis used such as the EDS coupled to the

SEM for the quantifying of major elements, we were led to use experimental methods that were more specific for the element traces analysis: the ICP-MS and INAA for the ores and the slag samples, as well as the microscopic characterisation techniques for the slag inclusions in the objects: the ICP-MS by laser ablation and X-ray microfluorescence in confocal geometry under synchrotron radiation. The use of ICP-MS for the entire element traces analysis in the slags and in the ores required the creation of a digestion procedure well adapted to the composition of iron rich slag samples. Finally, regarding the slag inclusions, the non-destructive ultimate analysis of very small slag inclusions ( $<30\mu\text{m}$ ) had never been the object of thorough studies. Therefore, we have emphasised on the relevance of using the X-ray microfluorescence in confocal geometry under synchrotron radiation. This method, necessary for the analysis of slag inclusion in the armours, required not only the creation an adapted work methodology, but also the forming of a quantification strategy for the detected element traces. All this enabled us to obtain satisfactory results, which were validated by LA-ICP-MS. We demonstrated the potentialities and limits of this analytical technique in our study context and pointed out the possibilities of testing other methods.



One of the two objectives consisted in establishing a methodology based on the multivariate approach in order to characterise the chemical signature of iron-making areas in Ariège and Lombardy, and to track it in the slag inclusions of archaeological objects. This must only take into account the elements that completely pass in the slags and that are not polluted during the different stages of the direct operating chain. Thus, the methodology that we set up consists in:

- 1. In a first approach, the selection of the discriminatory elements. For this work, twelve elements were taken into account in the multivariate analysis.
- 2. The standardization of the elementary data using a logarithmic transformation of a ratio of chemical elements that we have named “ $X_{ij}$ ”.
- 3. The application of the discriminant analysis to these logarithms of ratios associated with the variables that define the iron-making areas and the objects from an unidentified origin. This supervised method of multivariate statistics allows us to compare the chemical signatures of the production areas with those of the objects. This work is executed in two different manners: when an object signature is compared to the one of a unique iron-making area or when several provenance hypotheses are estimated.

In the case that only two classes are considered in the discriminant analysis (the object class and the iron-making area class), the determination of the object’s origin is based on a provenance compatibility abacus established from the absolute values of the variables’ projections on the discriminatory axis (LD1). This graph, which expresses the quartile distance

according to the median distance of the objects' projections to the closest observation defining the iron-making area, underlines the different compatibility domains of the chemical signature with the production area (compatible, probably compatible, undetermined and not compatible) and subsequently allows us to test the provenance hypothesis. The limit values of these domains were established for Ariège and Lombardy, the two principal production areas considered in our study. The different domains of compatibility delimitations are based on the threshold values of the median and quartile distances, which were experimentally determined. The latter can be improved as a result of the analysis of other objects that come from the considered area and those from a different origin.

In the case where more than two classes are taken into account (various provenances are consequently considered), a visual analysis allows us, firstly, to favour a specific provenance on the projection LDA plots. The latter is then individually compared to the variables of the object with an unidentified origin.

This work has allowed us to elaborate an efficient tool that was applied to our data. This tool enabled the development of a general work methodology set up to compare the chemical signatures of the iron-making areas studied with the ones of objects with an unidentified origin that could come from these areas:

- *The first filter of absolute contents*

Considering a preliminary stage, the observation of absolute contents in manganese serves as the first filter to the exclusion of the archaeological object made out of an ore that does not have these strong signatures.

- *The use of the multivariate analysis: application of the linear discriminant analysis*

The multivariate approach is applied in two specific ways depending on whether one attempts to compare the chemical signature of the object with the signature of only one or several iron-making areas (see previous paragraph).

- *Special case: the application of specific filters for very small slag inclusions (from 10 to 30  $\mu\text{m}$ )*

If the X-ray microfluorescence in confocal geometry under synchrotron radiation is used for the inclusion analysis, the number of permitted elements to characterise a chemical signature is low and, the multivariate analysis cannot be applied. Therefore, the absolute contents in element traces located in the slag inclusions in the objects are first compared to those contained in the samples of the iron-making area, then the ratios of non-polluted lithophile element traces are compared.



As it was mentioned, the other objective of this research, with a historical background, is in three parts. It refers to the application of our methodology to the provenance question focused around three historical case studies.

- We have reconstructed certain characteristics concerning the circulation of iron products in Ariège based on the study of the objects' origin uncovered in different archaeological sites of Vicdessos and of Couserans, and based on Ariège's abacus of provenance compatibility. First, the results confirmed the large hegemony of the Rancié mine for Ariège ore supplying of the moulins in the Vicdessos and some siderurgical installations in the Couserans. Secondly, it was demonstrated that a large part of the analysed objects, and collected in Ariège, was probably not fabricated from the local iron and that the sources of supply were diverse. We were able to illustrate the fact that Ariège, in addition to being an effective production area, was also a market area where products of different origins were exchanged. The critical examination, along with the historical data, allows us to point out three aspects of this market:

- In the area of Vicdessos, the complexity of the market, from an economical point of view, thanks to the analysis of objects uncovered in a site located near Mont Rancié (Montréal-de-Sos). This complexity is related to the site's location which is closed to the trade routes.
- In the Couserans area, the remoteness of the castles in comparison to the production sites supplied with ores from Rancié or, in a political way, the vision of an area not supplied by this ore in the 13th -14th centuries before its exporting was controlled toward the Couserans in the mid-14th century.
- Opposed to this, the vision of the political control over the supply of ore from Mont Rancié in the valleys of Couserans neighbouring Vicdessos (the valleys of Ercé and Massat) in the 14th-15th centuries, rather than that of a free market.

Finally, a significant result of this work underlines that iron from Ariège is present in the Church St-Etienne of Capestang, which proves that the diffusion of iron went from Foix to Capestang.

- In the South of France, choosing the Popes Palace in Avignon to study the iron supply sources of a medieval building site was obvious. This choice was all the more evidenced in this research so as it is localized at the confluence of the marketing areas of products from Lombardy and Ariège. We have demonstrated that at least six provenance groups can be identified in four construction sites of the new palace. These results seem to confirm that the Apostolic Chamber, which was the unique supplier of the palace, bought iron from different origins from the "maître des ferrures". The supply for the architectural elements of the Latrine tower which was built in a single year, are also diverse. One of them is compatible from an iron production from the Ariège area. The favoured origin for the iron of the Trouillas tower and the Conclave' Gallery is from the Dauphine, although this remains to be confirmed through the carrying out of a corpus more representative of the siderurgical space. However, interestingly it was not possible to link the iron used in the Grand Promenoir to any provenance in particular.

- The study of the armours said to be from Lombardy could not be made with a multivariate approach. Based on the comparison of the absolute contents and the ratios of non-polluted elements traces quantified in the slag inclusions, we demonstrated that some Lombard provenances accredited three to four armours from the Wallace Collection can be questioned.



In conclusion, this work had a double dimension.

From a methodology point of view, we have established an approach based on a multivariate analysis adapted to large number of data and that meets the requirements of studies on geographical origin. We have showed, that by focusing our questions on a theme, whose historical and archaeological background is well documented, the obtained results turned out to be highly convincing. On this account, the archaeometric results obtained for the study of the iron market in Ariège revealed a consistency with the available historical data. By these means, we were able to demonstrate the validity of the approach.

As for the experimental techniques, we have contributed to the development of the X-ray microfluorescence in confocal geometry, bringing into play synchrotron radiation, to allow us to analyse in a non destructive way the small slag inclusions (from 10 to 30µm). This method however needs to be consolidated by the quantifying of a larger amount of elements.

From a historical point of view, we have contributed to a better understanding of the iron market in Ariège and revealed the Popes Palace supply sources during its construction, which until now were unknown. Finally, the study of the armour samples offered us the opportunity to question the Lombard origin of certain pieces of armour.

The entire results show the extent of the means offered by archaeometry to supply solutions to the historical studies on ancient metals.



This work offers several perspectives for future research.

The compatibility abacus with a provenance from Ariège and Lombardy must be refined, particularly for Lombardy, in order to reduce the extent of the undetermined domain. For that purpose, new analytical data must be gathered on objects that come from the area studied but also from different origins. Moreover, to improve the discrimination between the signatures of different iron-making areas, a specific study on a selection of elemental variables should be considered.



The examination of new objects from Ariège will also allow one to deal thoroughly with the question related to the circulation of iron products in Ariège by considering a two-level sampling in the archaeological sites: on one hand, by selecting only one type of object delivered to the dig in order to grasp the diversity of the supplies, and on the other hand, by selecting variants of iron products to identify the eventual specificities in the supplies. In the same time, one must take interest in other production areas identified by history and archaeology as potential iron suppliers in Ariège (Catalogne, Minervois, Comminges, Roussillon) to identify the extent of the relations between Ariège and these production areas. From another angle, to understand the diffusion of the iron from Ariège and to study the trade close by, further away and even the long distance trade, the examination of iron from constructions built outside of the production area of Ariège and in different regions, is crucial.

The studies conducted here did not enable us to characterise the provenance of a great part of the samples collected to date in the Popes Palace of Avignon. It would be interesting, on one hand to confirm certain supply hypothesis, and on the other hand, to quantify the diversity of the supply sources, to broaden the samples to a larger number of iron in the palace. An analysis of a larger corpus of samples taken from Dauphine will be required, with the objective of confirming this provenance hypothesis.

The non destructive analysis of the composition of small slag inclusions in the manufactured and precious samples take on an essential meaning in the study of their provenance. Additional studies should be executed with confocal X-ray microfluorescence, particularly at low energy, to detect a more significant number of non-polluted lithophile element traces. Thus, the quantifying of the element barium could reveal itself particularly profitable in the signature characterisation of samples from Lombardy. Furthermore, other analytical methods such as LIBS, could eventually help in reaching this goal.

Finally, we wish to make available the results of the chemical signature characterisation of Ariège and Lombardy. By giving access to the use of provenance compatibility abacus suggested here as well as very large databases acquired, this would enable the archaeological and archaeometrical communities, interested by the questions concerning provenance of iron products, to benefit from these results and to test the provenance hypothesis. The abacus would constitute a concrete foundation enabling the continuation of the research; it could benefit from a more systematic use by the scientific community.